



INTERACTION MAGNÉTOCHIRALE : ÉTUDE THÉORIQUE ET EXPÉRIENCES DANS LES LASERS.

Thierry Ruchon

► To cite this version:

Thierry Ruchon. INTERACTION MAGNÉTOCHIRALE : ÉTUDE THÉORIQUE ET EXPÉRIENCES DANS LES LASERS.. Physique Atomique [physics.atom-ph]. Université Rennes 1, 2005. Français. NNT : . tel-00541349

HAL Id: tel-00541349

<https://theses.hal.science/tel-00541349>

Submitted on 6 Dec 2010

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° d'ordre : 3165

THÈSE

Présentée

DEVANT L'UNIVERSITÉ DE RENNES 1

pour obtenir

le grade de **DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE RENNES 1**

Mention: **Physique**

Par

Thierry RUCHON

*Laboratoire d'Électronique Quantique- Physique des Lasers, Campus de Beaulieu
École Doctorale Sciences de la Matière
U. F. R. Structure et Propriétés de la Matière*

Le 15 Juin 2005

INTERACTION MAGNÉTOCHIRALE : ÉTUDE THÉORIQUE ET EXPÉRIENCES DANS LES LASERS.

Composition du jury :

André BRACK	Directeur de recherche au CNRS	Président
Jean-Michel NUNZI.....	Professeur	Rapporteur
Yann BOUCHER.....	Maître de conférences	Rapporteur
Jeanne CRASSOUS	Chargée de recherche au CNRS	Examinatrice
Marc VALLET.....	Professeur	Examineur
Albert LE FLOCH.....	Professeur	Examineur

Remerciements

Les travaux décrits dans cette thèse ont été effectués dans l'équipe de Physique des Lasers du laboratoire PALMS. Je dois tout d'abord remercier le responsable de l'équipe, Albert Le Floch, pour m'y avoir accueilli et proposé ce sujet passionnant, ainsi que Marc Vallet, pour avoir partagé la direction de ces travaux avec Albert Le Floch.

J'exprime toute ma reconnaissance à André Brack qui a accepté de présider le jury. Jean-Michel Nunzi et Yann Boucher ont accepté avec enthousiasme d'être rapporteurs de cette thèse. Je les remercie vivement d'avoir accepté cette tâche. Je voudrais également remercier Jeanne Cras-sous, pour sa participation au jury, mais aussi pour les discussions enrichissantes que nous avons pu avoir à Rennes ou à Lyon, notamment sur les cristallisations sélectives.

Les travaux présentés dans cette thèse sont aussi ceux de Ludovic Frein, Cyril Hamel, Claude Deroubaix, Anthony Carré, Henri Géhanno et Jacques Roignant. Je les remercie pour la rapidité et le soin avec lesquels ils ont réalisé ces montages d'électronique, de mécanique, d'optique ou de verrerie. Je remercie Marie-Aude Verger et Léonne Hamon pour avoir pris en charge les questions administratives et m'avoir permis de sortir de ce dédale.

Jean-Yves Thépot a toujours été présent et d'une grande patience pour les questions de chimie que je posais. Je lui en suis très reconnaissant. Je remercie également les membres de l'équipe de Physique des surfaces du laboratoire PALMS, en particulier Philippe Schieffer, pour leur aide et les prêts de matériel.

Je remercie vivement les stagiaires qui ont travaillé sur ce sujet et ont souvent donné un coup d'accélérateur aux travaux : Marie Cunnac, Éric Gardan et Adrien Bennodaut.

J'ai eu la chance de partager de nombreuses discussions scientifiques avec Dominique Chauvat, de profiter de sa rigueur de raisonnement et de son souci de simplification des questions posées. Qu'il trouve ici l'expression de toute ma gratitude pour ces bons moments. J'ai profité de la bonne humeur de mes co-bureaux, Christophe Bonnet et Jean-Paul Taché

d'abord, Marc Brunel ensuite. Je les remercie vivement pour m'avoir supporté tout au long de ces années, et pour m'avoir offert, par leur culture ou leur finesse d'observation, de nombreuses digressions souvent subtiles et drôles, en général à l'heure où l'on devrait rentrer. Je remercie aussi Guillaume Delannoy et Axelle Amon pour les discussions animées qui ont rythmé les déjeuners. Je dois aussi remercier tous les membres de l'équipe de physique des lasers que j'ai côtoyés : Guy Ropars, Olivier Émile, Kamal Singh, Diep Ngoc Lai.

Je souhaite exprimer ici ma reconnaissance à Mireille Tadjedinne et Jean-François Roch pour leurs enseignements et leurs soutiens sans failles. Merci aussi à Fabien Bretenaker pour avoir permis ma venue à Rennes et pour les quelques discussions toujours très instructives que nous avons pu avoir. Je remercie également Anne L'Huillier pour m'avoir proposé un post-doc tout en me laissant le temps de finir ma thèse.

Je voudrais exprimer toute ma reconnaissance à mes amis. Improvisateurs tiriens : le montage de patoche me manquera c'est sûr ! Je pense aussi en particulier à Élise et Manu, qui n'ont pas encore réussi à me dégouter des vacances, et à Diégo et Houman.

Enfin, je voudrais remercier tout spécialement Christelle pour son infinie patience et son jugement si sûr. Connaissant les autres mieux qu'ils ne se connaissent eux-mêmes, elle a su tout au long de ces années me soutenir et me conseiller avec une grande hauteur de vue. Je lui suis certainement redevable de l'achèvement de cette thèse. Merci Christelle.

Je voudrais dédier cette thèse à mon grand-père, Julien, qui a su transmettre son goût pour les livres et la culture aux générations suivantes.

Sommaire

Introduction générale	1
-----------------------	---

PARTIE I • Modélisation de la magnétochiralité	11
--	----

<i>Introduction de la première partie</i>	13
---	----

CHAPITRE 1 • Rappel de différents modèles de l'activité optique	17
--	----

A. Théories macroscopiques	17
A.1 Théorie cinématique de Fresnel	17
A.2 Théorie électromagnétique de Drüde-Born-Fedorov	19
B. Théories microscopiques de l'activité optique	24
<i>Origine des modèles microscopiques</i>	25
B.1 Modèle hélicoïdal de Drüde et Condon : contri- bution des champs statiques	27
B.2 Modèle des dipôles faiblement couplés de Born et Kuhn : contribution des champs dynamiques	28
B.3 Modèle quantique de Rosenfeld	31
<i>Limites de ces modèles</i>	34
C. Modèle d'interaction dipolaire d'Applequist	35
C.1 Tenseur relais et polarisabilité moléculaire	35

C.2	Dipôles magnétiques et quadrupôles électriques induits	39
C.3	Équations «constitutives» microscopiques d'un milieu isotrope chiral	43
	<i>Analyse critique du modèle d'Applequist</i>	46
CHAPITRE 2 • Extension du modèle d'interaction dipolaire d'Applequist à l'indice magnétochiral		49
A.	Rappel des modèles précédents de l'indice magnétochiral	50
A.1	Théories macroscopiques	52
A.2	Théories microscopiques quantiques de Groenewege, Wagnière, Zel'dovich et Barron	54
B.	Modèle d'interaction dipolaire de l'indice magnétochiral	56
B.1	Modification de la polarisabilité atomique par un champ magnétique statique	56
B.2	Modification de la polarisabilité moléculaire par un champ magnétique statique	58
B.3	Différence d'indice magnétochirale	64
C.	Comparaison des résultats de l'extension du modèle d'interaction dipolaire à ceux des modèles précédents	70
C.1	Comparaison aux théories macroscopiques	70
	• Modèle phénoménologique de Baranova et Zel'dovich	70
	• Équations constitutives macroscopiques de Baranova et Zel'dovich et celles de Vrbancich et Barron	74
C.2	Développement en modes normaux et comparaison à la théorie microscopique quantique	75
D.	Interprétation de l'indice magnétochiral comme un effet croisé entre l'activité optique et l'effet Faraday	79
E.	Applications numériques du modèle	81

<i>Conclusion de la première partie</i>	83
---	----

PARTIE II • Mise en évidence expérimentale de l'indice magnétochiral dans un laser 85

<i>Introduction de la deuxième partie</i>	87
---	----

CHAPITRE 1 • Description et caractérisation du laser en anneau 93

A. Description du laser en anneau	93
B. Etude du battement	97
C. Calibration de l'interféromètre	102
C.1 Calibration par l'effet Sagnac	102
C.2 Calibration par l'effet Fresnel-Fizeau	104

CHAPITRE 2 • Dispositif utilisé pour la mesure de l'indice magnétochiral 107

A. Échantillons et champ magnétique	107
B. Dérives, bruits et limite de sensibilité	112
B.1 Dérives thermiques et asservissement	112
B.2 Bruits de décharge et vibrations mécaniques	112
C. Ligne de base et effets systématiques	115

CHAPITRE 3 • Résultats 123

A. Limonène	123
A.1 Magnétochiralité du Limonène	123
A.2 Prévisions théoriques	129
A.3 Vérification du caractère scalaire de l'interaction	132
A.4 Dispersion de la réfraction magnétochirale	133
B. Un acide aminé : la proline	137

B.1	Magnétochiralité de la proline	137
B.2	Comparaison aux valeurs théoriques et discussion	143
C.	La magnétochiralité dans les tartrates de Pasteur ? . .	145
C.1	Mise en évidence de l'interaction magnétochirale dans les tartrates de Pasteur	145
C.2	Cristallisation énantiosélective gouvernée par la magnétochiralité ?	151
	<i>Conclusion de la deuxième partie</i>	159
 PARTIE III • Magnétochiralité extrinsèque		161
	<i>Introduction de la troisième partie</i>	163
 CHAPITRE 1 • Mise en évidence expérimentale de la ma- gnétochiralité extrinsèque		167
A.	Modification de l'indice magnétochiral par un solvant diamagnétique	167
B.	Inversion de l'indice magnétochiral par un sel parama- gnétique	172
 CHAPITRE 2 • La magnétochiralité géante grâce aux fer- rofluides ?		181
A.	Description des ferrofluides	182
B.	Propriétés magnéto-optiques géantes de solutions de fer- rofluides	184
	<i>Conclusion de la troisième partie</i>	193
 Conclusion générale et perspectives		195

Annexes 199

ANNEXE A • Tableau généalogique récapitulant les différents modèles de l'activité optique. 199

ANNEXE B • Indice scalaire et activité optique dans le cadre de la théorie de la diffusion moléculaire 203

ANNEXE C • Formules d'analyse tensorielle 217

ANNEXE D • Équations constitutives de Baranova et Zel'dovich et celles de Urbancich et Barron 247

ANNEXE E • Propriétés magnéto-optiques des diastéréoisomères 251

ANNEXE F • Essais de cristallisation énantiosélective contrôlée par champ magnétique et laser 263

Bibliographie 271

Introduction générale

EN 1811, Arago initie l'étude des milieux chiraux en découvrant ce qu'on appelle aujourd'hui la *polarisation rotatoire* ou l'*activité optique* du quartz cristallin [1]. Quatre ans plus tard, Biot découvre le même phénomène dans des liquides organiques, comme l'essence de térébenthine, des solutions de camphre ou des huiles de citron, prouvant que l'activité optique peut avoir une origine moléculaire [2]. Par la suite, il observe cette propriété sur de nombreux autres produits, parmi lesquels des solutions de la seule forme d'acide tartrique connue à l'époque, l'acide tartrique droit [3]. Par ailleurs, en 1820, Kestner, un industriel spécialisé dans la fabrication de l'acide tartrique à partir de sous-produits du vin, obtient, accidentellement, un produit jusqu'alors inconnu. Il est prouvé qu'il a, curieusement, la même composition chimique que l'acide tartrique [4] mais aucune activité optique [5]. Confronté à cette énigme, Gay-Lussac propose de l'appeler acide racémique («acide du vin»). En 1848, Kestner confie un échantillon d'acide racémique à Pasteur. En faisant cristalliser le sel de soude et d'ammonium de cet acide, Pasteur obtient deux types de cristaux dissymétriques et images l'un de l'autre dans un miroir mais non superposables^{1,2}. En testant leur pouvoir rotatoire en solution, à sa surprise, il s'aperçoit que les cristaux droits ont la même rotation que l'acide tartrique droit [7]. Il identifie alors le composé droit extrait de l'acide racémique à l'acide tartrique droit. Il s'aperçoit de plus que les cristaux gauches ont une

¹Aujourd'hui, ces composés sont dits énantiomères l'un de l'autre.

²Signalons que Pasteur, pour se «fortifier» dans l'étude des cristaux, commença par reproduire les travaux concernant l'acide tartrique d'un professeur de physique de l'université de Rennes, M. de la Provostaye. C'est à cette occasion que, comme il le rapporte, il s'aperçut «d'un fait très intéressant qui avait échappé au savant physicien» [6].

rotation exactement opposée à celle des cristaux droits. Il suppose alors que les deux composants de l'acide racémique qu'il a séparé ne diffèrent que par des structures moléculaires images l'une de l'autre dans un miroir : il introduit le concept de dissymétrie moléculaire.

Pasteur découvre ensuite deux autres méthodes de «résolution» de l'acide racémique en ses molécules énantiomères. La première est une méthode chimique. La seconde utilise la fermentation par des levures. Cette dernière méthode fait non seulement le lien entre la dissymétrie moléculaire et les organismes vivants mais conduit aussi à la découverte de l'homochiralité des organismes vivants. Il remarque en effet que : *«tous les produits essentiels à la vie sont dissymétriques et de cette dissymétrie qui fait que leur image ne peut leur être superposée.»* [6]. Par ses découvertes, Pasteur ouvre aussi la voie à celle de la structure tétraédrique du carbone par Van't Hoff et Le Bel en 1874 [8, 9], qui donnera naissance à la stéréochimie.

Depuis, de nouvelles méthodes de résolution se sont ajoutées à celles découvertes par Pasteur, notamment la méthode de synthèse asymétrique catalytique³. Elles ont aujourd'hui une importance économique considérable, en particulier en pharmacie. Dans les années 1980, des tests cliniques ont montré que pour de nombreux médicaments, seul un des deux énantiomères a un effet thérapeutique, le second pouvant même être nocif [14]. Aujourd'hui, la croissance du chiffre d'affaire issu des médicaments à un seul énantiomère est de plus de 10% par an, le taux d'utilisation de ces médicaments pouvant même atteindre 90% pour certains soins comme ceux associés au cancer [15].

À la suite de ces découvertes, Pasteur pose la question fondamentale suivante : serait-il possible d'orienter les résolutions qu'il a mises au point grâce à une «force dissymétrique»? Il envisage plusieurs hypothèses : *« Ces actions dissymétriques [...] résident-elles dans la lumière, dans l'électricité, dans le magnétisme, dans la chaleur ? Seraient-elles en*

³Cette méthode a été développée en particulier par Knowles, Noyori et Sharpless [10], ainsi que par Horner [11], Kagan [12], Bosnich et Morisson [13].

relation avec le mouvement de la terre, avec les courants électriques par lesquels les physiciens expliquent les pôles magnétiques terrestres ?» L'identification de telles forces dissymétriques, aurait non seulement un intérêt industriel, mais pourrait aussi fournir des éléments de réponse à la question de l'origine de l'homochiralité de la vie. Pasteur chercha à mettre en œuvre les forces dissymétriques qu'il suggère d'utiliser. Ainsi, il fit pousser des plantes sous un système de miroirs pour «renverser la course du soleil» ; il essaya d'induire une dissymétrie moléculaire grâce à un mouvement tournant et, guidé par la découverte récente de la polarisation rotatoire magnétique par Faraday en 1846 [16], il fit construire de puissants aimants pour tester leur influence sur la chimie et la cristallisation des tartrates. Néanmoins, toutes ses tentatives restent vaines.

Ses idées seront cependant reprises par la suite. Ainsi, Le Bel suggère dès 1874 qu'une onde polarisée circulairement doit être un agent dissymétrique [9]. Curie énonce en 1894 son principe de symétrie et exclut le contrôle d'une synthèse asymétrique par un champ magnétique seul [17]. Par contre il propose d'utiliser conjointement des champs magnétique et électrique perpendiculaires. Kelvin, qui introduit le mot chiralité⁴ écrit même : «*the magnetic rotation as neither right-handed nor left-handed quality (that is to say, no chirality)*» [18]. En 1896, Cotton découvre le dichroïsme circulaire des solutions de tartrates [19], c'est-à-dire leurs absorptions différentes des ondes polarisées circulairement gauche et droite. 30 ans plus tard, Kuhn démontre l'action dissymétrique de la lumière polarisée circulairement sur une réaction photochimique [20]. De nombreux travaux se concentrent alors sur cette idée et bientôt sur une nouvelle hypothèse, la violation de la parité par les forces nucléaires faibles [21, 22, 23, 24, 25, 26, 27]. Récemment, l'idée de Pasteur d'utiliser une rotation mécanique semble avoir été reprise avec succès. En 2001, Ribó *et al.*, en faisant tourner une solution de porphyrines achirales, ont réussi à induire une brisure de symétrie chirale [28]. Quant à l'utilisation possible du champ magnétique, plusieurs auteurs ont affirmé avoir réussi une synthèse asymétrique contrôlée par un tel champ. Cependant aucun

⁴Le mot chiral est dérivé du grec $\chi\epsilon\acute{\iota}\rho$ qui signifie main. Deux objets sont dits «*chiraux*» s'ils sont images l'un de l'autre dans un miroir mais non superposables.

de ces résultats n'a pu être confirmé [24]. Par ailleurs, de Gennes a montré théoriquement, en 1970, qu'à l'équilibre thermodynamique, il est impossible d'induire une chiralité avec seulement un champ magnétique et un champ électrique perpendiculaires [29].

Cependant, dès 1962, proposant un modèle quantique de l'effet Faraday moléculaire qui prend en compte la variation spatiale du champ lumineux sur la molécule, Groenewege prévoit implicitement un effet magnétochiral sur l'indice [30]. Cet «indice magnétochiral» est à nouveau présent dans une monographie de Calwell et Eyring publiée en 1971 et dédiée à la théorie de l'activité optique [31]. Par une approche différente, basée sur des arguments de symétrie, l'indice magnétochiral est retrouvé indépendamment, d'abord dans les cristaux chiraux par Portugal et Burstein [32], puis dans des milieux isotropes chiraux par Baranova et Zel'dovich [33, 34]. Ces derniers en proposent de plus un modèle phénoménologique relativement simple, analogue au modèle de Becquerel pour l'effet Faraday [35] : il est prévu que l'indice magnétochiral est proportionnel à la dispersion de l'activité optique et à la fréquence de Larmor. Même pour les milieux à forte activité optique, l'indice magnétochiral attendu reste petit⁵. Indépendamment, en 1982, Wagnière et Meier prévoient théoriquement, par une approche quantique, l'effet correspondant en absorption [36] puis en émission [37]. Ils montrent alors que l'interaction magnétochirale a les symétries requises pour induire de la chiralité assistée par un champ magnétique et de la lumière [38]. Barron et Vrbancich suggèrent d'appeler l'effet en réfraction «biréfringence magnétochirale» et l'effet en absorption «dichroïsme magnétochiral»⁶ [42]. Finalement, retenons les quatre points

⁵Comme nous le verrons plus loin, il est de l'ordre de 10^{-10} à 10^{-11} pour 1 Tesla.

⁶Le mot *biréfringence* a ici un sens inhabituel. En effet, une biréfringence désigne généralement une différence d'indice entre deux ondes de polarisations différentes. Ici, c'est une différence d'indice entre deux ondes de sens de propagation opposés, comme la différence de chemin optique («d'indice») responsable de l'effet Sagnac par exemple. Ce n'est pas un effet lié à la polarisation. Cette dénomination, «biréfringence magnétochirale», n'est d'ailleurs pas universelle. Ainsi, on trouve également «effet magneto-réfractif linéaire» [35], «anisotropie magnétochirale en réfraction» [39], «biréfringence axiale due à l'effet magnétochiral» [40] ou «effet magnétochiral en réfraction» [41]. De la même façon, le mot *dichroïsme* a ici un sens inhabituel. Dans la suite, nous adopterons les expressions «indice magnétochiral» et «absorption magnétochirale».

suivants qui ont été obtenus par les différents auteurs : l'indice magnéto-chiral et l'absorption magnétochirale

- dépendent linéairement du champ magnétique longitudinal,
- changent de signe avec la chiralité du composé,
- changent de signe avec le sens de propagation de la lumière,
- ne dépendent pas de la polarisation de l'onde.

Retenons également que le système considéré met maintenant en jeu trois ingrédients : la lumière est ajoutée au composé chiral et au champ magnétique considérés jusque là.

Les deux aspects de l'interaction, indice magnétochiral et absorption magnétochirale, sont liés par une relation du type de la relation de Kramers-Kronig entre l'absorption et la dispersion. L'étude d'un seul des deux aspects est donc *a priori* suffisante. En vue d'utiliser la magnétochiralité pour induire effectivement une chiralité, il faut utiliser le processus réel de l'interaction, c'est-à-dire l'absorption magnétochirale. À l'inverse, pour la compréhension du phénomène, le processus virtuel, c'est-à-dire l'indice magnétochiral peut parfois être plus adapté. En particulier, il présente l'avantage d'écarter automatiquement les effets parasites que constituent les termes cascades identifiés par Baranova et Zel'dovich, ces derniers s'annulant hors absorption [35].

Signalons que le développement des méthodes de calcul *ab initio* a récemment permis les premières applications numériques des formules quantiques décrivant l'indice magnétochiral [43]. Cependant, actuellement, les prévisions obtenues sont encore en assez large désaccord avec celles de Baranova et Zel'dovich, pour l'amplitude, voire même pour le signe. Remarquons par ailleurs que le calcul de l'activité optique, par les mêmes méthodes *ab initio*, donne malheureusement souvent un assez large désaccord avec l'expérience pour des molécules de plus d'une dizaine d'atomes.

Cette interaction magnétochirale pose donc, concernant sa description théorique, essentiellement deux questions :

- Pour comparer les prévisions théoriques à des mesures, pourrait-on disposer d'un modèle classique et, si possible microscopique, qui n'utilise que des données connues des groupements rencontrés, comme par exemple leurs polarisabilités ou leurs conformations ?

- Serait-il possible de trouver une meilleure compréhension des mécanismes physiques de l'interaction ?

Pour répondre à ces deux questions, nous nous appuyerons sur le modèle de l'activité optique dit d'Applequist [44], en essayant, pour décrire l'interaction magnétochirale, d'y inclure les effets magnétiques. Notre modèle devra de plus représenter correctement, d'une part l'activité optique, et d'autre part la rotation Faraday due au champ magnétique appliqué.

Expérimentalement, les deux parties de l'interaction, réelle et virtuelle, qui sont toutes les deux petites, n'ont été observées que très récemment⁷. La partie réelle a d'abord été mise en évidence par Rikken et Raupach grâce à l'émission magnétochirale [39]. Ils ont confirmé l'ordre de grandeur prévu par Baranova et Zel'dovich. Puis, en utilisant l'*absorption magnétochirale*, les auteurs ont induit un excès énantiomérique dans une solution d'un complexe de chrome Cr(III) tris-oxalato. Ce complexe, qui existe sous une forme gauche et une forme droite, possède la propriété de se dissocier et de se réassocier spontanément en solution, conduisant à l'équilibre à un mélange racémique. Éclairé par la lumière d'un laser titane-saphire ($\lambda \simeq 695\text{nm}$) et plongé dans un champ magnétique fort (5 à 15 T), Rikken et Raupach ont réussi à induire temporairement un excès énantiomérique d'une de ses deux formes. À notre connaissance, c'est la seule utilisation de l'absorption magnétochirale pour induire un excès énantiomérique qui ait été réalisée.

Pour mesurer la partie virtuelle de l'interaction, c'est-à-dire l'indice magnétochiral, Wagnière et Kleindienst ont mis au point un interféromètre passif fonctionnant à 633nm. Ils disposent de champs magnétiques allant jusqu'à 5 Teslas. Avec ce dispositif, ils ont isolé une composante de l'indice ayant la symétrie de l'effet magnétochiral dans différents composés, dont la proline qui est un des vingt acides aminés formant nos protéines [46, 40]. Cependant, les valeurs obtenues sont en assez large désaccord avec les prévisions du modèle de Baranova et Zel'dovich (elles sont trop grandes de deux ordres de grandeur).

⁷Un effet similaire avait déjà été observé dans les années 70, mais en utilisant un champ magnétique transverse appliqué à des cristaux de symétrie particulière [45].

Simultanément, ne connaissant pas les essais de Wagnière et Klein-dienst, notre laboratoire avait conçu une autre expérience pour mesurer l'indice magnétochiral. La démarche adoptée, entièrement différente, s'appuie sur l'analogie entre l'indice magnétochiral et l'effet Sagnac : les deux effets sont non réciproques, *i. e.* changent de signe avec le sens de parcours de la lumière, et sont scalaires. Or, pour mesurer l'effet Sagnac, les gyrolasers, qui ont été particulièrement étudiés au laboratoire, se sont révélés être des outils très sensibles [47]. Une application numérique montre d'ailleurs que, même pour des champs magnétiques modestes de 0,1 Tesla, les valeurs de l'indice magnétochiral prévues sont très supérieures à la limite de sensibilité des gyrolasers. Le dispositif imaginé se base donc sur un laser en anneau, utilisé en *interféromètre actif*. Dans un tel laser en anneau monofréquence⁸, moyennant l'insertion de dispositifs biréfringents dans la cavité, il est de plus possible de choisir l'état de polarisation de la lumière [48]. Par ailleurs, moyennant l'insertion de dispositifs dispersifs dans la cavité, la longueur d'onde peut être accordée dans certains de ces lasers. Le dispositif proposé pourrait donc permettre, d'une part de tester l'invariance de l'indice magnétochiral avec la polarisation, et d'autre part, de mesurer sa dispersion. Soulignons que ces deux études sont difficilement envisageables avec le montage de Wagnière.

Enfin, bien que les modèles de l'interaction magnétochirale fassent intervenir la réponse du milieu chirale à un champ magnétique, à notre connaissance, l'influence du magnétisme du milieu sur l'indice magnétochiral n'a pas été explorée. Curieusement d'ailleurs, à notre connaissance, la magnétochiralité n'a été envisagée théoriquement que sur des produits purs, le magnétisme mis en jeu étant dans ce cas un magnétisme considéré comme «*intrinsèque*», c'est-à-dire le magnétisme de la molécule chirale elle-même. Serait-il possible cependant, de contrôler, en signe et en amplitude, l'indice magnétochiral en modifiant le magnétisme du milieu, c'est-à-dire en utilisant un magnétisme «*extrinsèque*» à la molécule chirale ?

⁸L'idée est de tenter de ramener la mesure de la différence d'indice magnétochirale à une mesure de battement, potentiellement beaucoup plus sensible.

Pour répondre à ces questions, nous adopterons le plan suivant :

- Dans la première partie nous proposons un nouveau modèle microscopique classique de l'indice magnétochiral. Pour cela, dans le premier chapitre, nous ferons d'abord une synthèse des théories existantes de l'activité optique. Parmi ces théories, nous rappellerons le modèle d'interaction dipolaire de Born et Kuhn. Nous détaillerons alors la façon dont Applequist résout les équations issues de ce modèle. Nous rappellerons que ce modèle se prête bien à décrire l'activité optique des molécules auxquelles nous nous intéresserons dans la seconde partie. Dans le deuxième chapitre, nous tenterons de montrer qu'il se prête aussi à la modélisation de leur effet Faraday. Nous essayerons alors de l'étendre pour rendre compte simultanément de l'activité optique, de l'effet Faraday et surtout de l'indice magnétochiral. Les résultats que nous obtiendrons, en particulier concernant la magnétochiralité, seront ensuite comparés à ceux obtenus par les autres modèles présentés dans cette introduction. Finalement, nous nous efforcerons, grâce à cette extension du modèle d'interaction dipolaire, de comprendre plus en profondeur le mécanisme de l'interaction magnétochirale.
- Dans la seconde partie, nous décrivons le laser en anneau spécialement conçu pour la mesure de l'indice magnétochiral. Comme actuellement les écarts entre la théorie et l'expérience sont importants, les prévisions théoriques valant environ un centième des valeurs mesurées, nous montrerons comment disposer d'un appareil capable de détecter des valeurs aussi petites que les valeurs théoriques. Pour cela, nous analyserons de façon détaillée l'interféromètre que nous avons construit afin d'identifier, puis d'éliminer, les bruits et éventuels effets systématiques prédominants. Après avoir calibré l'appareil, nous évaluerons alors sa sensibilité. Nous mesurerons ensuite l'indice magnétochiral de plusieurs composés, dont la proline, et vérifierons les propriétés de l'indice magnétochiral prévues théoriquement. En particulier, d'une part nous mettrons en évidence son invariance avec la polarisation de l'onde incidente, et d'autre part nous mesurerons sa dispersion. Les résultats obtenus seront alors comparés aux prévisions du modèle proposé dans la première partie. Nous reviendrons finalement sur le problème posé par Pasteur : est-il possible d'orienter une cristallisation

de tartrates par un champ magnétique et de la lumière, ou du moins, l'effet magnétochiral est-il observable dans les tartrates ?

- La troisième partie est consacrée à l'étude de l'influence du magnétisme du milieu sur l'interaction magnétochirale. Pour essayer de mettre en évidence le caractère extrinsèque de l'interaction, nous tenterons de suivre l'évolution de l'interaction magnétochirale lorsque le magnétisme de mélanges chiraux est, ou bien augmenté, ou au contraire diminué jusqu'à s'annuler puis s'inverser. Nous nous demanderons s'il est possible de contrôler, en signe et en amplitude sur plusieurs ordres de grandeur, l'interaction magnétochirale d'un produit donné.

Première partie

Modélisation de la magnétochiralité

Introduction de la première partie

Comme rappelé dans l'introduction générale, la modélisation de la magnétochiralité nécessite de rendre compte simultanément de deux autres effets, l'effet Faraday et l'activité optique.

La façon peut-être la plus simple de modéliser l'effet Faraday est de tenir compte de la force de Lorentz dans le modèle de l'électron élastiquement lié. La précession électronique, puis la formule de Becquerel, qui prévoit l'effet Faraday avec un bon accord avec l'expérience, se déduisent alors de ce modèle [31]. Une approche quantique permet des applications numériques plus fines dans de nombreux cas [49, 50]. Par exemple, elle donne des résultats en très bon accord avec les expériences quand certains groupes particuliers de la molécule, qui donnent les contributions principales, sont suffisamment symétriques [51]. Cependant, dans le cas des molécules organiques, comme par exemple celles qui seront étudiées dans la suite, les calculs sont beaucoup plus délicats [51].

Concernant l'activité optique, il est possible de distinguer trois types d'approches [52] :

- **Les approches macroscopiques.** Elles regroupent la théorie de l'activité optique due à Fresnel, appelée **théorie cinématique**, et les **théories électromagnétiques** développées à partir de travaux de Drüde. La théorie cinématique attribue des vitesses de phase différentes aux ondes polarisées circulairement gauche et droite dans le milieu, pour en déduire la rotation de polarisation correspondant à l'activité optique. La théorie électromagnétique, en se basant sur des principes généraux comme la conservation de

l'énergie et des considérations de symétrie, s'attache à établir la forme des termes sources des équations de Maxwell, puis à les résoudre pour obtenir les indices correspondant aux ondes circulaires droite et gauche [53]. Notons que ces deux théories ne donnent pas d'information sur les processus microscopiques engagés dans l'activité optique.

- **Les approches microscopiques «classiques».** L'interaction entre la matière et le rayonnement est décrite, au niveau atomique, par un modèle complètement classique. Dans ces modèles, l'origine de l'activité optique réside dans des perturbations mutuelles entre dipôles situés en différents points de la molécule. Comme pour les forces de Van der Waals, plusieurs situations ont été envisagées :
 - Un *dipôle dynamique*, induit par l'onde, est perturbé par un *dipôle statique*. C'est le modèle dit de **couplage statique ou modèle hélicoïdal à un électron**, qui a notamment été développé par Condon [54, 55]. Il conduit à des *règles de secteur*, comme les règles de l'octant et de quadrant, qui permettent de trouver rapidement le signe de l'activité optique de différentes classes de molécules, comme les cétones par exemple [52, 56, 57].
 - Des *dipôles dynamiques*, induits par l'onde, se perturbent mutuellement. C'est le modèle dit de **couplage dynamique, ou modèle d'interaction dipôle-dipôle**, initialement proposé par Born et Kuhn en particulier. Grâce à des développements, notamment apportés par DeVoe et Applequist [58, 44], son application au calcul de l'activité optique et du dichroïsme circulaire de molécules aussi grandes que des polypeptides donne aujourd'hui un bon accord avec les mesures [59, 60, 61, 62]. Il a été étendu avec succès à d'autres phénomènes optiques comme la polarisabilité d'agrégats [63], l'hyperpolarisabilité du second ordre des molécules [64] ou l'activité optique non-linéaire [65].
- **L'approche quantique.** Les multipôles induits sur une molécule par le champ électromagnétique sont calculés en quantifiant les états d'énergie de la molécule, le champ restant en général non quantifié [51]. Les applications numériques de cette approche sont en accord avec les mesures pour des petites molécules, en général de moins d'une vingtaine d'atomes [66, 67, 68]. Cependant, il semble qu'aujourd'hui elle reste difficile à appliquer à des

molécules plus grandes.

Des travaux de synthèse, dus en particulier à Kirkwood [69], Kauzmann [70], Schellman [56] et Tinocco ont fait le lien entre ces modèles. Ces modèles et leurs liens seront présentés plus en détail au premier chapitre de cette partie et un tableau récapitulatif est présenté dans l'annexe A.

Concernant la magnétochiralité, seuls des modèles dérivés de la théorie électromagnétique macroscopique de l'activité optique [32, 33] ou des théories quantiques de l'activité optique ou de l'effet Faraday ont été proposés [30, 33, 36, 42]. Ils seront brièvement rappelés au début du chapitre 2. L'application numérique des modèles quantiques ne donne pas aujourd'hui, à notre connaissance, des résultats satisfaisants pour les molécules étudiées expérimentalement [43]. On peut donc se demander, s'il serait possible d'obtenir un meilleur accord en adaptant un des modèles *microscopiques et classiques* de l'activité optique.

Comme les molécules qui seront utilisées dans la partie expérimentale se prêtent a priori bien à une modélisation par le modèle d'interaction dipôle-dipôle, en se basant sur la formulation générale de ce modèle proposée par Applequist et rappelée au chapitre 1, une extension en sera proposée dans la suite du chapitre 2. Finalement, des liens entre les modèles précédents de la magnétochiralité et ce modèle microscopique et classique seront établis, avant d'essayer d'en déduire une interprétation physique de la magnétochiralité.

Chapitre 1

Rappel de différents modèles de l'activité optique

A. Théories macroscopiques

Les premières théories de l'activité optique qui ont été proposées sont qualifiées de *macroscopiques*, au sens où le détail de l'interaction entre les molécules et la lumière n'est pas pris en considération. Deux de ces théories, qui permettent d'introduire des notations utilisées dans la suite de ce manuscrit, sont détaillées dans cette partie. La première, due à Fresnel, se base sur sa découverte de la polarisation circulaire de la lumière. C'est la théorie dite «cinématique» de l'activité optique [71]. La deuxième, présentée au paragraphe A.2, est la théorie électromagnétique initiée par Drüde.

A.1 Théorie cinématique de Fresnel

Nous considérons des ondes planes de pulsation ω , se propageant sur l'axe (Oz) et dont les champs sont définis par des vecteurs du type

$$\vec{x}(\vec{r}, t) = \mathcal{R}e(\underline{\vec{x}}(\vec{r}, t)) = \mathcal{R}e(\underline{\vec{x}}^{(0)} e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)}) = \mathcal{R}e(\underline{\vec{x}}^{(0)} e^{i\omega(\frac{nz}{c} - t)}) \quad (\text{I.1})$$

où $\underline{\vec{x}}^{(0)}$ est un vecteur complexe constant, $\mathcal{R}e$ désigne la partie réelle, \vec{k} est le vecteur d'onde défini par $\vec{k} = \frac{2\pi}{\lambda_0} n \vec{e}_z = \frac{\omega}{c} n \vec{e}_z$ avec n l'indice, λ_0 la

longueur d'onde dans le vide et \vec{e}_z le vecteur unitaire de l'axe (Oz). Si $\vec{x}^{(0)}$ est réel, l'onde est polarisée linéairement. Par contre, si

$$\vec{x}^{(0)} = x \cdot \begin{pmatrix} 1 \\ \xi i \\ 0 \end{pmatrix} \quad (\text{I.2})$$

avec $\xi = \pm 1$, l'onde est polarisée circulairement. Le champ s'écrit

$$\vec{x}(\vec{r}, t) = x \cdot \begin{pmatrix} \cos \omega \left(\frac{nz}{c} - t \right) \\ -\xi \sin \omega \left(\frac{nz}{c} - t \right) \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (\text{I.3})$$

Un observateur tourné vers la source qui reçoit l'onde obtenue en prenant $\xi = +1$, voit, en un point donné, le champ \vec{x} tourner dans le sens trigonométrique. Cette onde est par convention désignée comme circulaire gauche. L'onde obtenue en prenant $\xi = -1$ est l'onde circulaire droite.

En 1812, Biot interprète ses observations de l'activité optique comme une rotation du plan de polarisation de la lumière [72, 73, 3, 74]. En 1823, Fresnel montre *expérimentalement*, à la fois sur des cristaux et sur des liquides, que cette rotation est la conséquence d'une différence de vitesse de propagation des deux ondes polarisées gauche et droite⁹. Il fait alors le lien avec la première interprétation de Biot en décomposant une onde polarisée linéairement sur la base des polarisations circulaires. Plus précisément, on écrit n_d (resp. n_g) l'indice associé à l'onde circulaire droite (resp. gauche) et on note

$$\begin{cases} n_0 = \frac{n_g + n_d}{2} \\ \delta n = \frac{n_g - n_d}{2} \end{cases} \quad (\text{I.4})$$

Une onde incidente plane polarisée linéairement sur l'axe Ox de vecteur $\vec{x}^{(0)} = x \cdot (1, 0, 0)$ émerge du milieu de longueur ℓ avec la polarisation

$$\vec{x}(\vec{r}, t) = x \begin{pmatrix} \cos \left(\frac{\omega}{c} \delta n \ell \right) \\ -\sin \left(\frac{\omega}{c} \delta n \ell \right) \\ 0 \end{pmatrix} e^{i\omega \left(\frac{n_0 \ell}{c} - t \right)}. \quad (\text{I.5})$$

⁹C'est à cette occasion qu'il introduit le concept de *biréfringence circulaire*.

En traversant le milieu, le vecteur $\vec{\mathbf{x}}^{(0)}$ a donc tourné d'un angle

$$\phi_{ao} = \frac{\omega}{c} \delta n \ell = \frac{\pi (n_g - n_d) \ell}{\lambda_0}. \quad (\text{I.6})$$

Par convention, la rotation correspondant à $n_g > n_d$ est comptée positivement. Elle se fait dans le sens des aiguilles d'une montre pour un observateur tourné vers la source qui reçoit l'onde.

Cette théorie cinématique de l'activité optique a posé les bases de toutes les discussions ultérieures en les reportant sur la *biréfringence circulaire* des milieux chiraux.

A.2 Théorie électromagnétique de Drüde-Born-Fedorov

Le second modèle macroscopique de l'activité optique est basé sur la description électromagnétique, due à Maxwell, de l'interaction onde-matière. Ce modèle consiste à décrire l'activité optique en terme de polarisation et de magnétisation induites par l'onde lumineuse dans le milieu, c'est-à-dire à relier ces grandeurs aux champs électriques et magnétiques de l'onde par des équations dites *constitutives*.

Équations constitutives

La première contribution de ce type est due à Drüde [75, 76] et a été reprise et complétée par Born et Fedorov¹⁰. À partir de considérations de symétrie et du principe de conservation de l'énergie, ils proposent les équations *macroscopiques* suivantes pour un milieu isotrope chiral [78] :

$$\begin{aligned} \vec{\mathbf{P}} &= \varepsilon_0 \chi^{(e)} \vec{\mathbf{E}} - \varepsilon_0 \beta^{(e)} \vec{\mathbf{rot}} \vec{\mathbf{E}} & (\text{I.7.a}) \\ \vec{\mathbf{M}} &= -\varepsilon_0 \beta^{(m)} \dot{\vec{\mathbf{E}}} & (\text{I.7.b}) \\ [\mathbf{Q}] &= 0 & (\text{I.7.c}) \end{aligned} \quad (\text{I.7})$$

avec $\vec{\mathbf{P}}$ la polarisation du milieu, $\vec{\mathbf{M}}$ sa magnétisation, $[\mathbf{Q}]$ sa densité de quadrupôles électriques et $\chi^{(e)}$ sa polarisabilité. Comme Lakhtakia [77],

¹⁰Une discussion approfondie du sujet est disponible dans le recueil d'articles concernant l'activité optique édité par Lakhtakia [77].

dans la suite de ce manuscrit, nous appelons ce système «les équations constitutives de Drüde-Born-Fedorov» .

Dans la suite de ce paragraphe, l'équation d'onde pour les champs sera résolue en incluant ces termes sources. Ceci montrera que $\beta^{(e)}$ et $\beta^{(m)}$ sont des constantes déterminant l'activité optique. Cette technique de résolution est détaillée car elle sera réutilisée au chapitre suivant pour exprimer l'indice magnétochiral. Une deuxième méthode de résolution de l'équation d'onde, utilisant la théorie de la diffusion moléculaire et permettant de donner une justification intuitive à ces équations, est présentée dans l'annexe [B](#).

Résolution des équations de Maxwell pour les champs

Établissement de l'équation d'onde.

Les équations de Maxwell s'écrivent, en notation vectorielle et en notation indicielle pour des ondes planes monochromatiques et en l'absence de courant¹¹

$$\vec{\nabla} \wedge \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad \epsilon_{\alpha\beta\gamma} n_\beta E_\gamma = c B_\alpha \quad (\text{I.8a})$$

$$\vec{\nabla} \wedge \vec{H} = \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \quad \epsilon_{\alpha\beta\gamma} n_\beta H_\gamma = -c D_\alpha \quad (\text{I.8b})$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{D} = \rho \quad i \frac{\omega}{c} n_\alpha D_\alpha = \rho \quad (\text{I.8c})$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0 \quad n_\alpha B_\alpha = 0 \quad (\text{I.8d})$$

où la convention d'Einstein pour les indices a été utilisée, c'est-à-dire que l'on somme sur les indices muets répétés. Dans ces équations $\epsilon_{\alpha\beta\gamma}$ désigne le tenseur de Levy-Civita qui vaut 1 si les indices $\alpha\beta\gamma$ sont une permutation circulaire de (1,2,3), -1 si les indices $\alpha\beta\gamma$ sont une permutation circulaire de (3,2,1), et 0 sinon. \vec{n} est défini par $\vec{k} = \frac{2\pi}{\lambda_0} \vec{n}$. Les vecteurs \vec{D} et \vec{H} sont

¹¹Des formules d'analyse tensorielle utiles pour les calculs développés ici sont rappelées dans l'annexe [C](#)

définis par [79]

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P} - \frac{1}{3} \vec{\nabla} \cdot [\mathbf{Q}] \quad D_\alpha = \varepsilon_0 E_\alpha + P_\alpha - \frac{1}{3} \nabla_\beta Q_{\alpha\beta} \quad (\text{I.9a})$$

$$\vec{H} = \frac{\vec{B}}{\mu_0} - \vec{M} \quad H_\alpha = \frac{B_\alpha}{\mu_0} - M_\alpha. \quad (\text{I.9b})$$

L'équation (I.8b) s'écrit alors

$$\epsilon_{\alpha\beta\gamma} n_\beta \left(\frac{B_\gamma}{\mu_0} - M_\gamma \right) = -c D_\alpha. \quad (\text{I.10})$$

Les équations (I.10) et (I.8a) donnent

$$\begin{aligned} -D_\alpha &= \frac{1}{\mu_0 c^2} \epsilon_{\alpha\beta\gamma} n_\beta \epsilon_{\gamma\delta\epsilon} n_\delta E_\epsilon - \frac{1}{c} \epsilon_{\alpha\beta\gamma} n_\beta M_\gamma \\ &= \frac{1}{\mu_0 c^2} (\delta_{\alpha\delta} \delta_{\beta\epsilon} - \delta_{\alpha\epsilon} \delta_{\beta\delta}) n_\beta n_\delta E_\epsilon - \frac{1}{c} \epsilon_{\alpha\beta\gamma} n_\beta M_\gamma \\ &= \frac{1}{\mu_0 c^2} (n_\alpha n_\beta E_\beta - n^2 E_\alpha) - \frac{1}{c} \epsilon_{\alpha\beta\gamma} n_\beta M_\gamma. \end{aligned} \quad (\text{I.11})$$

On définit le vecteur déplacement électrique auxiliaire \vec{D}' par

$$\vec{D}' = \vec{D} - \frac{1}{c} \vec{n} \wedge \vec{M} \quad D'_\alpha = D_\alpha - \frac{1}{c} \epsilon_{\alpha\beta\gamma} n_\beta M_\gamma. \quad (\text{I.12})$$

De (I.11), on déduit

$$n^2 \vec{E} - (\vec{n} \cdot \vec{E}) \vec{n} - \mu_0 c^2 \vec{D}' = 0 \quad (n^2 E_\alpha - n_\alpha n_\beta E_\beta) - \mu_0 c^2 D'_\alpha = 0. \quad (\text{I.13})$$

Cette équation d'onde est valable dans le cas général où une magnétisation et des quadripôles électriques sont induits dans le milieu. Pour une onde transverse, quand on néglige la magnétisation, elle se réduit à l'équation d'onde habituelle $n^2 \vec{E} - \mu_0 c^2 \vec{D} = 0$. Les développements du paragraphe suivant montrent que cette approximation ne peut pas être effectuée ici.

Rotation due à l'activité optique.

Supposons que le champ électrique de l'onde soit perpendiculaire à \vec{n} .

L'équation d'onde (I.13) devient

$$n^2 E_\alpha - \mu_0 c^2 D'_\alpha = 0. \quad (\text{I.14})$$

Les équations constitutives (I.7) permettent d'exprimer \vec{D}' sous la forme

$$D'_\alpha = \varepsilon_0 \left(1 + \chi^{(e)}\right) E_\alpha - \varepsilon_0 \mathbf{i} \frac{\omega}{c} \left(\beta^{(e)} + \beta^{(m)}\right) \epsilon_{\alpha\beta\gamma} n_\beta E_\gamma \quad (\text{I.15})$$

En prenant un repère orthonormé $(\vec{e}_x, \vec{e}_y, \vec{e}_z)$, avec \vec{e}_z parallèle à \vec{k} et en notant le champ électrique

$$\vec{E} = \begin{pmatrix} E_1 \\ E_2 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (\text{I.16})$$

l'équation d'onde (I.14) se réduit au système

$$\begin{cases} (1 + \chi^{(e)} - n^2) E_1 + \mathbf{i} \frac{\omega}{c} (\beta^{(e)} + \beta^{(m)}) n E_2 = 0 \\ -\mathbf{i} \frac{\omega}{c} (\beta^{(e)} + \beta^{(m)}) n E_1 + (1 + \chi^{(e)} - n^2) E_2 = 0 \end{cases} \quad (\text{I.17})$$

Il n'a de solutions non nulles que si son déterminant s'annule, soit

$$\begin{cases} n^2 + \frac{\omega}{c} (\beta^{(e)} + \beta^{(m)}) n - (1 + \chi^{(e)}) = 0 \\ \text{ou} \\ n^2 - \frac{\omega}{c} (\beta^{(e)} + \beta^{(m)}) n - (1 + \chi^{(e)}) = 0. \end{cases} \quad (\text{I.18})$$

On note $n_0 = \sqrt{1 + \chi^{(e)}}$ la composante de l'indice scalaire et isotrope. Les solutions positives des deux équations (I.18) s'écrivent alors, compte tenu de $\sqrt{1 + \chi^{(e)}} \gg \frac{\omega}{c} \beta^{(e)}, \frac{\omega}{c} \beta^{(m)}$

$$n_{g/d} = n_0 \mp \frac{\omega}{c} \cdot \frac{\beta^{(e)} + \beta^{(m)}}{2} \quad (\text{I.19})$$

On montre que les deux états propres correspondant à ces valeurs de l'indice sont les ondes polarisées circulairement gauche pour l'indice n_g et circulairement droite pour l'indice n_d . La rotation due à l'activité optique

après traversée d'un échantillon de longueur ℓ s'écrit (I.6)

$$\phi_{ao} = -\frac{2\pi^2\ell}{\lambda_0^2} \cdot \left(\beta^{(e)} + \beta^{(m)} \right) \quad (\text{I.20})$$

Compte tenu de l'égalité des constantes $\beta^{(e)}$ et $\beta^{(m)}$, la contribution à la rotation due à la magnétisation du milieu est égale à la contribution due à la polarisation. On ne peut donc pas négliger la magnétisation dans l'expression (I.12) du vecteur déplacement auxiliaire.

B. Théories microscopiques de l'activité optique

Les procédures «macroscopiques» décrites jusqu'ici ne précisent pas pourquoi, dans les milieux chiraux, une onde polarisée sur l'axe \vec{e}_x induit, par exemple, une densité de dipôles électriques sur l'axe \vec{e}_y proportionnelle à $\vec{\text{rot}} \vec{E}$. Les théories microscopiques de l'activité optique tentent de répondre à cette question en examinant la réponse moléculaire à ce champ incident.

Les vecteurs polarisation et magnétisation utilisés jusqu'à présent sont reliés aux dipôles microscopiques $\vec{\mu}$ et \vec{m} induits sur chaque molécule par

$$\vec{P} = N\vec{\mu} \quad (\text{I.21a})$$

$$\vec{M} = N\vec{m} \quad (\text{I.21b})$$

où N est la densité de molécules. La comparaison des équations (I.7) et (I.21) donne

$$\begin{cases} \vec{\mu} &= \varepsilon_0 \alpha \vec{E} - \varepsilon_0 \beta_\mu^{(e)} \vec{\text{rot}} \vec{E} = \varepsilon_0 \alpha \vec{E} + \varepsilon_0 \beta_\mu^{(e)} \dot{\vec{B}} \\ \vec{m} &= -\varepsilon_0 \beta_\mu^{(m)} \dot{\vec{E}} \end{cases} \quad (\text{I.22})$$

avec¹²

$$\begin{cases} N\alpha = \chi^{(e)} \\ N\beta_\mu^{(e)} = \beta^{(e)} \\ N\beta_\mu^{(m)} = \beta^{(m)} \end{cases} \quad (\text{I.23})$$

La question revient donc à trouver une origine moléculaire aux deux constantes $\beta_\mu^{(e)}$ et $\beta_\mu^{(m)}$.

Dans ce paragraphe, après une introduction rappelant les principales contributions proposées au XIX^{ème} siècle, les réponses classiques et quantiques apportées par la suite sont présentées.

¹²L'indice μ dans les constantes $\beta_\mu^{(e)}$ et $\beta_\mu^{(m)}$ désigne des quantités microscopiques.

Origine des modèles microscopiques

Dans les mémoires de Biot, en 1817, l'origine moléculaire de l'activité optique des liquides est déjà explicitement formulée [80] :

«De là je dus conclure que l'action ainsi exercée par les liquides dont il s'agit était une action moléculaire, c'est-à-dire exercée par leurs dernières particules, et uniquement dépendante de leur constitution individuelle, sans aucune relation avec les positions de ces particules entre elles, ni avec leur mutuelles distances...»

Par ailleurs, en 1825, Fresnel est le premier à suggérer que les milieux optiquement actifs doivent être arrangés de façon hélicoïdale [81] :

«Le cristal de roche présente des phénomènes optiques qu'on ne peut concilier avec le parallélisme complet des lignes moléculaires, et qui sembleraient indiquer une déviation progressive et régulière de ces lignes dans le passage d'une tranche du milieu à la suivante.»

Finalement, le lien entre la dissymétrie moléculaire et l'activité optique sera définitivement établi par Pasteur en 1848¹³ [82] :

«Les atomes de l'acide droit sont-ils groupés suivant les spires d'une hélice dextrorsum, ou placés au sommet d'un tétraèdre irrégulier, ou disposés suivant tel ou tel assemblage dissymétrique déterminé? Nous ne saurions répondre à ces questions. Mais ce qui ne peut être l'objet d'un doute, c'est qu'il y a un groupement des atomes suivant un ordre dissymétrique à image non superposable.»

Cependant, la forme de la dissymétrie, hélice ou tétraèdre, reste mystérieuse et surtout la question du mécanisme n'est pas élucidée.

Par ailleurs, Les travaux de Laurent dans les années 1840 et de Kekulé dans les années 1860, conduisent à l'avènement de la *chimie structurale*. Ils débouchent, en 1874, sur la découverte de la structure tétraédrique du

¹³Il rendra hommage à Fresnel à cette occasion en citant l'extrait de 1825 reproduit ci-dessus avec l'introduction suivante : «Fresnel, par une de ses vues de génie, comme il en eut tant, avait en quelque sorte pressenti cette cause de la polarisation rotatoire.»

carbone par Van't Hoff et Le Bel. Ceux-ci établissent du même coup le lien entre l'activité optique des composés organiques et le carbone asymétrique, appuyant la seconde proposition de Pasteur. La même année, Boltzmann utilise ces résultats en association avec la théorie électromagnétique de Maxwell pour suggérer que *i*) l'activité optique est due à l'interaction simultanée du champ électromagnétique avec différentes parties de la molécule, *ii*) que c'est un effet qui doit dépendre du rapport entre la taille de la molécule et la longueur d'onde [55]. Néanmoins, Drüde, en 1900, voulant donner une justification microscopique aux équations constitutives qu'il propose (équations (I.7)), revient à la première proposition de Pasteur, c'est-à-dire à un modèle de molécule hélicoïdale [75, 76] :

«Nous obtiendrons l'interprétation d'un milieu isotrope dissymétrique, en supposant que les molécules d'une solution sont constituées par des tétraèdres irréguliers identiques [...]. On a une représentation directe [des équations constitutives] en admettant que dans chaque molécule existent plusieurs ions (ou électrons) liés ensemble dont la trajectoire ne reste pas une ligne droite mais devient une hélice, enroulée dans un sens ou dans l'autre sous l'influence de la structure moléculaire.»

Ces deux approches (de Boltzmann et de Drüde) vont donner lieu, parallèlement, à d'importants développements qui sont brièvement présentés dans les paragraphes suivants. L'idée commune est de considérer, pour une molécule, les perturbations mutuelles que ses charges électriques se font subir via les champs qu'elles induisent sur leurs voisines. Ces champs sont :

- soit des champs *statiques*, comme par exemple ceux dus à la répulsion coulombienne,
- soit des champs *dynamiques*, comme ceux dus à la polarisation des atomes par l'onde lumineuse.

Parallèlement, dans les années 1930, la mécanique quantique se développe. Elle conduit à une troisième proposition de modèle microscopique que nous présenterons très rapidement au paragraphe B.3.

B.1 Modèle hélicoïdal de Drüde et Condon : contribution des champs statiques

Historiquement, le premier mécanisme de couplage par des champs statiques est dû à Drüde. Pour lui, les électrons de la molécule sont contraints, par leur environnement, à se déplacer sur des trajectoires en hélices. Lorsqu'ils sont excités par une onde lumineuse polarisée par exemple suivant (Ox), ils induisent un dipôle oscillant suivant (Oy), c'est-à-dire perpendiculaire à l'excitation (*cf.* figure 1). L'origine physique de la contrainte

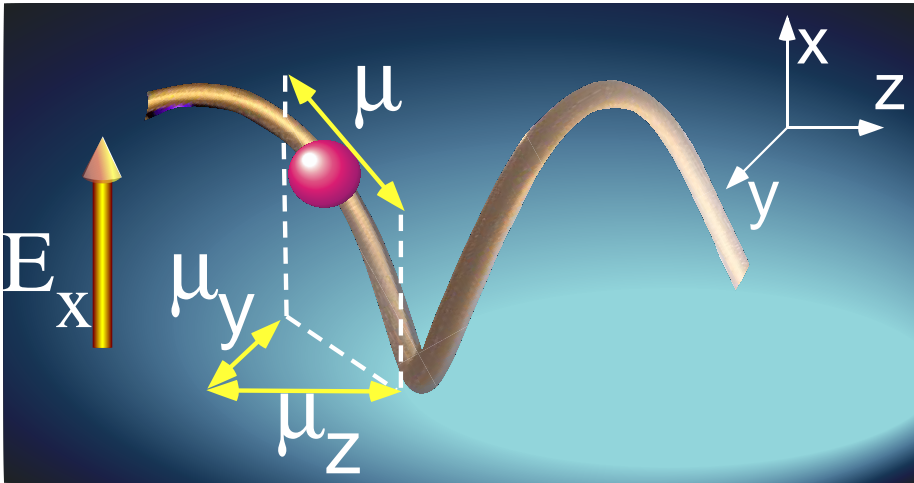


Figure 1 - Schéma de principe du modèle de couplage statique de Drüde. Les électrons sont contraints à se mouvoir sur des chemins hélicoïdaux. Une excitation par un champ électrique dirigé sur l'axe (Ox) crée donc un dipôle électrique sur l'axe (Oy) et sur l'axe (Oz).

hélicoïdale sur le mouvement n'est pas explicitée.

Dans les années 1920, l'approximation de Hartree pour les spectres électroniques est développée avec succès [83]. Elle consiste à considérer chaque électron évoluant dans le champ *statique* dû à la distribution moyenne des charges du noyau et des autres électrons ; l'idée est très proche de celle de Drüde. Condon se demande alors si, en prenant un potentiel *statique*

ayant la bonne dissymétrie, l'activité optique « ferait son apparition » [84]. Il traite le problème en détail dans la référence [54] en prenant un potentiel du type $V = Axyz$ où A est une constante et x, y, z les coordonnées de l'électron étudié¹⁴. Il déduit l'expression de l'activité optique associée.

Ce modèle a été perfectionné par la suite. Citons en particulier la formulation particulièrement pédagogique de Kauzmann [85]. Grâce au développement de *règles de secteur* qui permettent de prévoir le signe de l'activité optique, comme les règles des quadrants et de l'octant, il est toujours utilisé pour certaines classes de molécules et de transitions, en particulier pour les transitions magnétiques des cétones saturées. Il est maintenant connu sous le nom de *modèle à un électron*, ou *modèle de couplage statique*.

B.2 Modèle des dipôles faiblement couplés de Born et Kuhn : contribution des champs dynamiques

L'intuition de Boltzmann de considérer l'interaction simultanée entre l'onde et plusieurs dipôles induits sur la molécule va conduire à un second modèle de l'activité optique. La molécule est considérée comme formée d'unités distinctes qui sont fixes les unes par rapport aux autres et qui sont polarisées sous l'effet du champ électrique oscillant d'une onde lumineuse. Les charges de chaque unité rayonnent un champ sur les unités voisines qui s'ajoute au champ incident. Ceci se traduit par l'introduction d'un couplage entre les unités, couplage proportionnel au champ excitateur. Ce modèle est appelé *modèle de couplage dynamique*. Deux formulations équivalentes ont été proposées, respectivement par Born et Oseen en 1915 [86, 87] et par Gray [88], de Mallemann [89] et Boys [90] à partir de 1916.

Born et Oseen partent du modèle de l'électron élastiquement lié et y ajoutent une *force de couplage* harmonique. Dans le cadre de la mécanique classique, le problème se ramène à la détermination de modes propres d'oscillation d'un système d'oscillateurs couplés. Ils déduisent alors les mouve-

¹⁴C'est le potentiel le plus simple qui change de signe quand on échange les coordonnées de la molécule par leur opposé, c'est-à-dire quand on applique l'opérateur parité à la molécule.

ments en régime forcé par un champ électrique harmonique et finalement, les dipôles induits par ce champ. Il a été repris par Gans [91] et, dans un article de 1930 resté célèbre, appliqué par Kuhn au cas de deux oscillateurs anisotropes couplés [20]. Enfin, Born l'a repris dans le cas de 4 oscillateurs couplés en 1935 [92]. Il précise alors que *le couplage principal entre les unités provient des champs électriques dipolaires rayonnés par les dipôles induits sur chaque unité*.

Pour l'autre formulation de ce modèle, Gray, puis de Mallemann et Boys, partent non pas de l'équation du mouvement électronique, mais de la relation définissant la polarisabilité propre $[\alpha]$ des unités, soit $\vec{\mu} = \varepsilon_0 [\alpha] \vec{E}^{(t)}$ où $\vec{\mu}$ est le dipôle électrique induit et $\vec{E}^{(t)}$ le champ électrique total sur l'unité. Ce champ se compose, d'une part du champ incident de l'onde, \vec{E} , et d'autre part du champ rayonné par les multipôles induits sur les unités voisines. Compte tenu de cette dernière perturbation, la relation entre le dipôle induit et le champ de l'onde s'écrit $\vec{\mu} = \varepsilon_0 [\alpha'] \vec{E}$ où l'on définit une polarisabilité effective $[\alpha']$ différente de $[\alpha]$. À partir de $[\alpha']$ ils déterminent l'activité optique. Nous détaillons ici ce modèle car une des ses versions récentes, due à Applequist, est à la base du modèle de l'indice magnétochiral décrit au chapitre suivant.

En se restreignant comme suggéré par Born [92], aux champs rayonnés par les dipôles électriques induits et en utilisant une approche perturbative, une forme approchée de $[\alpha']$ peut être obtenue. Pour cela, la molécule chirale modèle de Kuhn [20] est utilisée. Elle est constituée de quatre atomes disposés selon le schéma 2.a. Seuls les deux atomes extrêmes sont polarisables, leurs polarisabilités étant anisotropes. Elles sont notées $[\alpha_1]$ et $[\alpha_2]$. Les vecteurs \vec{r}_1 et \vec{r}_2 désignent leurs positions et \vec{r}_{12} est le vecteur $\vec{r}_2 - \vec{r}_1$. Sa norme vaut r_{12} et ses composantes sont (x_{12}, y_{12}, z_{12}) . Le champ électrique de l'onde lumineuse s'écrit $\vec{E}(\vec{r}_1)$ en \vec{r}_1 et $\vec{E}(\vec{r}_2)$ en \vec{r}_2 . À l'ordre zéro des perturbations, les atomes 1 et 2 acquièrent alors les dipôles induits (figure 2.a)

$$\begin{cases} \vec{\mu}_1 &= \varepsilon_0 [\alpha_1] \cdot \vec{E}(\vec{r}_1) \\ \vec{\mu}_2 &= \varepsilon_0 [\alpha_2] \cdot \vec{E}(\vec{r}_2) \end{cases} \quad (\text{I.24})$$

Ces dipôles oscillent à la même fréquence que le champ exciteur \vec{E}

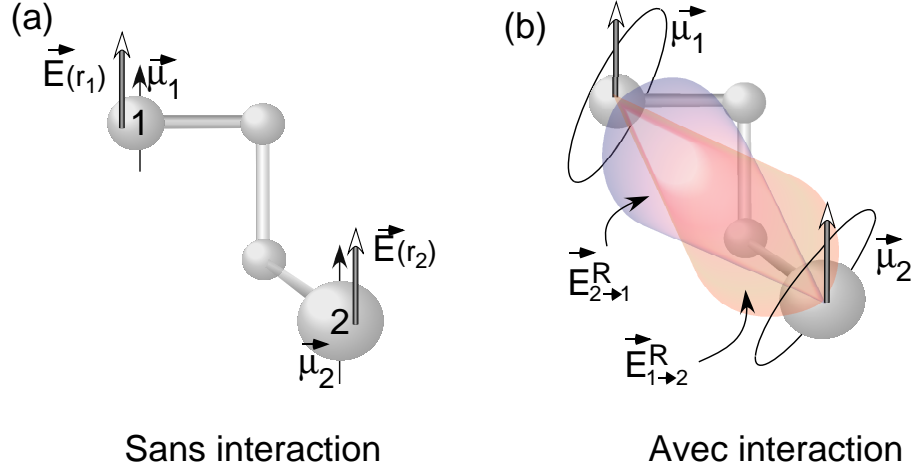


Figure 2 - *Approche perturbative du modèle de couplage dynamique.* (a) Soumis au champ électrique \vec{E} d'une onde, les atomes 1 et 2 acquièrent les dipôles $\vec{\mu}_1$ et $\vec{\mu}_2$. (b) Ces dipôles rayonnent et se perturbent mutuellement par des champs additionnels $\vec{E}_{1 \rightarrow 2}^R$ et $\vec{E}_{2 \rightarrow 1}^R$. Comme ces champs sont déphasés par rapport à \vec{E} et ne lui sont pas colinéaires, les dipôles $\vec{\mu}_1$ et $\vec{\mu}_2$ peuvent alors devenir elliptiques.

et rayonnent donc un champ électrique qui interfère avec l'excitation. On note $\vec{E}_{1 \rightarrow 2}^R$ le champ additionnel que le dipôle 1 rayonne sur le dipôle 2. En tenant compte de cette perturbation, le champ sur l'atome 2 est $\vec{E}(\vec{r}_2) + \vec{E}_{1 \rightarrow 2}^R$. En notant $\vec{E}_{1 \rightarrow 2}^R = [\mathbf{T}_{12}] \cdot \vec{\mu}_1$, où $[\mathbf{T}_{12}]$ est la matrice de rayonnement dipolaire qui sera explicitée plus tard (I.33), le dipole induit $\vec{\mu}_2$ s'écrit donc

$$\begin{aligned}
 \vec{\mu}_2 &= \varepsilon_0 [\alpha_2] \cdot \left(\vec{E}(\vec{r}_2) + \vec{E}_{1 \rightarrow 2}^R \right) \\
 &= \varepsilon_0 [\alpha_2] \cdot \left(\vec{E}(\vec{r}_2) + [\mathbf{T}_{12}] \cdot \vec{\mu}_1 \right) \\
 &= \varepsilon_0 [\alpha_2] \cdot \left(\vec{E}(\vec{r}_2) + [\mathbf{T}_{12}] \varepsilon_0 [\alpha_1] \cdot (\vec{E}(\vec{r}_1) + \vec{E}_{2 \rightarrow 1}^R) \right) \\
 &= \varepsilon_0 [\alpha_2] \cdot \left(\vec{E}(\vec{r}_2) + [\mathbf{T}_{12}] \varepsilon_0 [\alpha_1] \cdot \vec{E}(\vec{r}_1) + \dots \right). \quad (\text{I.25})
 \end{aligned}$$

Le membre de droite de la formule (I.25) n'est à priori pas parallèle à $\vec{E}(\vec{r}_2)$. De plus, à cause de l'extension spatiale de la molécule, $\vec{E}(\vec{r}_2)$ et

$\vec{\mathbf{E}}(\vec{\mathbf{r}}_1)$ sont déphasés l'un par rapport à l'autre. Le dipôle induit $\vec{\mu}_2$ est donc elliptique dans le cas général (*cf.* figure 2.b). Après moyennage spatial sur les différentes orientations possibles de la molécule, on montre que la relation liant $\vec{\mu}$ à $\vec{\mathbf{E}}$ prend la forme des équations constitutives de Drüde (I.22) [44].

Une version non perturbative de cette théorie sera présentée au paragraphe C.. Elle est à l'origine du modèle d'Applequist pour l'activité optique qui servira à modéliser l'indice magnétochiral¹⁵.

B.3 Modèle quantique de Rosenfeld

Le modèle quantique de l'activité optique a été fait en 1928 par Rosenfeld [93]. Il est détaillé dans les références [30, 51, 85, 94] par exemple. Seul son principe et les conclusions seront rappelés ici. Le lien entre ce modèle et les autres modèles présentés jusqu'ici sera précisé à la fin de ce paragraphe.

Une molécule dont l'hamiltonien non perturbé est noté H est considérée. Les états propres de H sont notés $\{|\varphi_1\rangle, |\varphi_2\rangle, \dots, |\varphi_n\rangle\}$ et sont associés aux valeurs propres E_1, E_2, \dots, E_n . On note $\omega_{ij} = \frac{E_i - E_j}{\hbar}$ et $\langle \varphi_i | \vec{\mu} | \varphi_j \rangle = \vec{\mu}_{ij}$ où $\vec{\mu}$ est le dipôle électrique. La molécule est supposée perturbée par une onde lumineuse plane dont le potentiel vecteur est développé au premier ordre en r/λ , où r représente la variable d'espace. En utilisant la théorie des perturbations dépendantes du temps au premier ordre et en considérant un milieu isotrope, on trouve, après des calculs qui ne sont pas détaillés ici, que les valeurs moyennes des moments dipolaires élec-

¹⁵Remarquons que l'approximation effectuée dans l'équation (I.25) revient à considérer un couplage faible, c'est-à-dire un champ de perturbation, $[\mathbf{T}_{12}] \varepsilon_0 [\boldsymbol{\alpha}_1] \cdot \vec{\mathbf{E}}(\vec{\mathbf{r}}_1)$ beaucoup plus petit que le champ de l'onde $\simeq \vec{\mathbf{E}}(\vec{\mathbf{r}}_2)$. Si on suppose que la polarisabilité atomique est de l'ordre du rayon atomique au cube, noté a^3 , ceci revient à supposer $\frac{a^3}{r_{12}^3} \ll 1$, c'est-à-dire des distances inter-atomiques dans la molécule grandes devant le rayon atomique. Cette approximation est donc assez forte.

trique et magnétique induits responsables de l'activité optique s'écrivent

$$\begin{cases} \bar{\vec{\mu}} = \frac{2}{3\hbar} \sum_{j \neq i} \frac{\mathcal{Im}[\vec{\mu}_{ij} \cdot \vec{\mathbf{m}}_{ji}]}{\omega_{ji}^2 - \omega^2} \dot{\vec{\mathbf{B}}} \\ \bar{\vec{\mathbf{m}}} = \frac{2}{3\hbar} \sum_{j \neq i} \frac{\mathcal{Im}[\vec{\mu}_{ij} \cdot \vec{\mathbf{m}}_{ji}]}{\omega_{ji}^2 - \omega^2} \dot{\vec{\mathbf{E}}} \end{cases} \quad (\text{I.26})$$

Dans ces expressions, les termes de polarisabilité isotrope ont été omis. Ces équations sont analogues aux équations constitutives microscopiques (I.22). De plus l'égalité des constantes $\beta_\mu^{(e)}$ et $\beta_\mu^{(m)}$ est retrouvée.

Bien que l'approche microscopique quantique de Rosenfeld (perturbation du hamiltonien par un champ lumineux) semble différente des approches microscopiques classiques de Drüde et Condon (mouvement hélicoïdal d'un électron) et de Born et Kuhn (couplage dynamique de deux électrons oscillants), Kirkwood a établi un lien entre ces différents traitements [69]. Même si ce n'est pas indispensable pour la suite, nous exposons la façon dont ce lien peut être établi, en rappelant sa présentation proposée par Kauzmann [85, 95].

La contribution de la transition ji à la constante $\beta_\mu^{(e)}$ dans l'équation (I.26) s'écrit

$$\beta_{ij} = \frac{2}{3\hbar} \frac{\mathcal{Im}[\vec{\mu}_{ij} \cdot \vec{\mathbf{m}}_{ji}]}{\omega_{ji}^2 - \omega^2} \quad (\text{I.27})$$

où $\vec{\mu}_{ji}$ et $\vec{\mathbf{m}}_{ij}$ sont les moments induits par cette transition. Comme cela est actuellement fait dans le modèle des groupes indépendants de l'activité optique [96], la molécule est subdivisée en groupes ou unités séparés, ayant des propriétés spectroscopiques indépendantes. Ces groupes sont désignés par l'indice g . En exprimant les moments induits globaux en fonction des moments particuliers induits sur les groupes, notés $\vec{\mu}_{ij}^g$ et $\vec{\mathbf{m}}_{ji}^g$, cette expression se réécrit après calculs [85, 95]

$$\beta_{ij} = \frac{2}{3\hbar (\omega_{ij}^2 - \omega^2)} \left(R_{ij}^{(0)} + R_{ij}^{(1)} + R_{ij}^{(2)} \right) \quad (\text{I.28})$$

$$\text{avec} \quad \left\{ \begin{array}{l} R_{ij}^{(0)} = \sum_g \mathcal{I}m(\vec{\mu}_{ij}^g \cdot \vec{m}_{ji}^g) \\ R_{ij}^{(1)} = \frac{e}{2m} \sum_{g, g'} \mathcal{I}m(\vec{\mu}_{ij}^g \cdot (\vec{R}_{ji}^{g'} \wedge \vec{P}_{ji}^{g'})) \\ \quad = \sum_{g \neq g'} \mathcal{R}e(\vec{R}_{ji}^{g'} \cdot (\vec{\mu}_{ij}^g \wedge \vec{\mu}_{ji}^{g'})) \\ R_{ij}^{(2)} = \sum_{g \neq g'} \mathcal{I}m(\vec{\mu}_{ij}^g \cdot \vec{m}_{ji}^{g'}) \end{array} \right. \quad (\text{I.29})$$

où \vec{R}_{ij}^g est la position moyenne de l'unité g , lors de la transition ij , à partir d'un point O quelconque .

La constante $R_{ij}^{(0)}$ met en jeu le produit d'un *dipôle électrique avec un dipôle magnétique induits sur la même unité*. Si un groupe présente une asymétrie chirale, l'excitation de ses électrons peut développer ces deux moments simultanément. Ce processus correspond donc à l'image physique du modèle à un électron (modèle de couplage statique). La constante $R_{ij}^{(1)}$ fait intervenir le couplage entre des *dipôles électriques induits sur deux unités différentes*. Ceci correspond bien au modèle à deux électrons oscillants (modèle de couplage dynamique, ou couplage $\vec{\mu} - \vec{\mu}$). Finalement, un troisième terme, $R_{ij}^{(2)}$, découle de cette analyse. Il est appelé mécanisme $\vec{\mu} - \vec{m}$ par Schellman [56] et n'est décrit par aucun des deux modèles classiques précédents.

À partir de ces formules, il est possible d'évaluer quel sera le mécanisme prépondérant à l'activité optique d'une molécule particulière. Si la transition principale est faible et essentiellement magnétique, on peut ignorer les termes de couplage $\vec{\mu} - \vec{\mu}$. Le mécanisme à un électron (couplage statique de Drüde et Condon) sera prépondérant. Au contraire, si la transition est forte, sans dipôle magnétique, le couplage $\vec{\mu} - \vec{\mu}$ devient prépondérant. Dans ce cas, le mécanisme de Born et Kuhn caractérise bien la transition. Cette situation est généralement obtenue quand la molécule ne présente pas de transitions dipolaires magnétiques dans le proche ultra-violet [56]. Malheureusement, pour la plupart des molécules d'intérêt expérimental, isoler les contributions des trois processus de l'activité optique reste très délicat [52, 51].

B.4 Limites de ces modèles

Les modèles décrits précédemment ont été appliqués à différentes molécules afin de déterminer théoriquement les activités optiques associées. Essentiellement deux approches ont été utilisées.

- La première consiste à diviser la molécule en groupes indépendants comme cela est fait dans le traitement du paragraphe précédent. Cette méthode des groupes indépendants a été largement utilisée dans les années 50 et 60. Cependant, des difficultés pour accorder la théorie sur les mesures sont apparues. Ainsi, en 1960, Tinoco inaugure une série d'articles consacrée à ces applications en déclarant « I know of no successful published theory of optical activity ».
- Dans la seconde approche, la molécule est traitée comme un tout et les formules quantiques (I.26) sont appliquées pour une distribution de charge calculée par une méthode *ab initio*. Récemment, les progrès de la chimie quantique ont conduit à des calculs de l'activité optique de molécules simples, de quinze à vingt atomes au plus, donnant le bon signe pour ϕ_{ao} et l'amplitude à un facteur deux près [66, 68]. Pour les molécules qui seront utilisées dans la suite telles que le limonène ou la proline, il semble cependant que même le signe de l'activité optique soit difficile à obtenir encore aujourd'hui [43].

En parallèle, depuis les années 70, une reformulation des théories classiques par DeVoe [58] puis Applequist [44] a permis d'obtenir des expressions donnant l'activité optique à partir d'hypothèses moins contraignantes que celles des modèles classiques présentés ci-dessus. Combiné au développement des capacités de calculs numériques, ce modèle a permis des progrès considérables sur la prévision théorique de l'activité optique et est utilisé actuellement¹⁶. C'est ce formalisme classique qui sera étendu à la magnétochiralité au chapitre suivant et qui est détaillé ci-dessous.

¹⁶Remarquons qu'il existe également des approches mêlant les modèles quantiques et classiques. C'est le modèle des groupes indépendants auquel il a été fait allusion plus haut [97].

C. Généralisation du modèle de Born et Kuhn au cas d'un couplage fort : le modèle d'interaction dipolaire d'Applequist

Le modèle de ce paragraphe a été proposé indépendamment par DeVoe [58] et Applequist [44]. Nous le présentons ici sous une forme légèrement différente des publications originales qui se prêtera mieux à l'extension proposée au chapitre 2. En particulier, le calcul détaillé des quadripôles électriques induits est inutile pour rendre compte de l'activité optique et n'a donc pas été présenté par Applequist. Par contre, il est nécessaire pour les calculs de magnétochiralité et nous l'exposons dès ce chapitre.

C.1 Tenseur relais et polarisabilité moléculaire

Nous considérons une molécule constituée de n unités polarisables. Chaque unité peut être un atome ou un groupe d'atomes dont le détail n'est pas pris en compte. La polarisabilité de la $i^{\text{ème}}$ unité est notée $[\alpha_i]$ et sa position \vec{r}_i . Le champ électrique de l'onde lumineuse vaut \vec{E}_i en \vec{r}_i . \vec{F}_i est le champ électrique total auquel est soumis l'atome i . C'est la somme de \vec{E}_i et des champs $\vec{E}_{j \rightarrow i}^R$ rayonnés par les unités j sur l'unité i . Les dipôles induits s'écrivent

$$\vec{\mu}_i = \varepsilon_0 [\alpha_i] \cdot \vec{F}_i \quad (\text{I.30})$$

$$\text{avec } \vec{F}_i = \vec{E}_i + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \vec{E}_{j \rightarrow i}^R. \quad (\text{I.31})$$

$\vec{E}_{1 \rightarrow 2}^R$ est donné par¹⁷

$$\vec{E}_{1 \rightarrow 2}^R(\vec{r}_{12}) = -\frac{1}{4\pi\varepsilon_0 r_{12}^3} \left(\vec{\mu}_1 - 3 \frac{(\vec{\mu}_1 \cdot \vec{r}_{12})}{r_{12}^2} \vec{r}_{12} \right). \quad (\text{I.32})$$

¹⁷Comme $r \ll \lambda$, on se restreint au premier terme de la formule du rayonnement dipolaire rappelée à la formule (B.1) de l'annexe B.

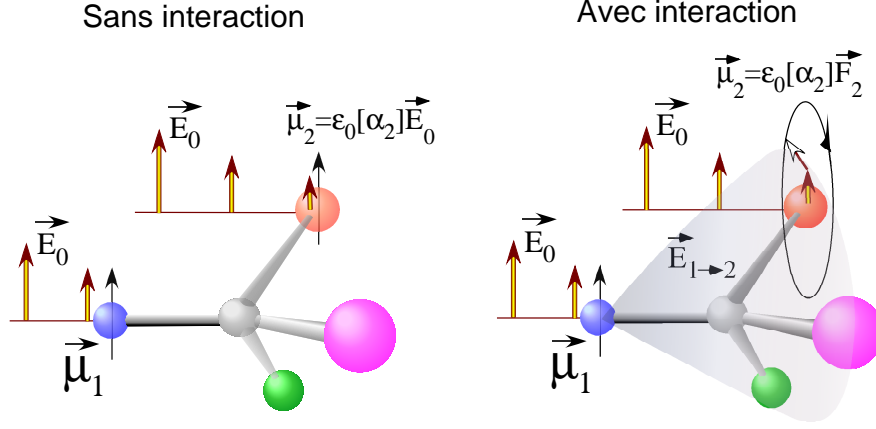


Figure 3 - Principe du modèle d'Applequist. Sans interaction (schéma de gauche) le dipôle induit sur l'atome 2 reste colinéaire au champ incident \vec{E}_0 . Avec interaction (schéma de droite), il est proportionnel au champ total \vec{F}_2 , somme de \vec{E}_0 et des champs $\vec{E}_{j \rightarrow 2}^R$ rayonnés par les dipôles induits sur les $n-1$ autres unités. Dans le cas général, \vec{F}_2 est elliptique.

On définit la matrice de rayonnement $[\mathbf{T}_{12}]$ par :

$$[\mathbf{T}_{12}] = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0 r_{12}^3} \left([\delta] - \frac{3}{r_{12}^2} \cdot \begin{pmatrix} x_{12}x_{12} & x_{12}y_{12} & x_{12}z_{12} \\ x_{12}y_{12} & y_{12}y_{12} & y_{12}z_{12} \\ x_{12}z_{12} & y_{12}z_{12} & z_{12}z_{12} \end{pmatrix} \right) \quad (\text{I.33})$$

où $[\delta]$ représente le tenseur identité. L'équation (I.32) s'écrit

$$\vec{E}_{1 \rightarrow 2}^R = [\mathbf{T}_{12}] \cdot \vec{\mu}_1. \quad (\text{I.34})$$

On en déduit

$$\vec{\mu}_i = \epsilon_0 [\alpha_i] \cdot \left(\vec{E}_i + \sum_{j \neq i} [\mathbf{T}_{ij}] \cdot \vec{\mu}_j \right). \quad (\text{I.35})$$

C'est un système d'équations linéaires dont les inconnues sont les dipôles induits. Il se réécrit

$$[\boldsymbol{\alpha}_i]^{-1} \cdot \vec{\mu}_i - \varepsilon_0 \sum_{j \neq i} [\mathbf{T}_{ij}] \cdot \vec{\mu}_j = \varepsilon_0 \vec{\mathbf{E}}_i. \quad (\text{I.36})$$

En définissant $\vec{\mu}$ et $\vec{\mathbf{E}}$ les vecteurs de dimension $3n$ par

$$\vec{\mu} \triangleq \begin{pmatrix} \vec{\mu}_1 \\ \vec{\mu}_2 \\ \vdots \\ \vec{\mu}_n \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad \vec{\mathbf{E}} \triangleq \begin{pmatrix} \vec{\mathbf{E}}_1 \\ \vec{\mathbf{E}}_2 \\ \vdots \\ \vec{\mathbf{E}}_n \end{pmatrix}. \quad (\text{I.37})$$

La relation I.36 s'écrit de façon plus compacte

$$[\mathbf{A}] \cdot \vec{\mu} = \varepsilon_0 \vec{\mathbf{E}} \quad (\text{I.38})$$

où $[\mathbf{A}]$ est un tenseur de rang 2 de dimension $3n \times 3n$ défini par les blocs $[\mathbf{A}_{ij}]$ de dimension 3×3 suivants :

$$[\mathbf{A}_{ij}] = \begin{cases} [\boldsymbol{\alpha}_i]^{-1} & \text{si } i = j \\ -\varepsilon_0 [\mathbf{T}_{ij}] & \text{si } i \neq j \end{cases} \quad \text{et} \quad [\mathbf{A}] = \begin{pmatrix} [\mathbf{A}_{11}] & [\mathbf{A}_{12}] & \dots & \dots \\ [\mathbf{A}_{21}] & [\mathbf{A}_{22}] & \dots & \dots \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \vdots & \dots & & [\mathbf{A}_{nn}] \end{pmatrix} \quad (\text{I.39})$$

On note $[\mathbf{B}] = [\mathbf{A}]^{-1}$. $[\mathbf{B}]$ est appelé «*tenseur relais*». Le moment dipolaire électrique $\vec{\mu}$ est donné par (I.38)

$$\vec{\mu} = \varepsilon_0 [\mathbf{B}] \cdot \vec{\mathbf{E}}. \quad (\text{I.40})$$

Cette expression remplace le développement perturbatif (I.25). Enfin, en posant $[\mathbf{B}_{ij}]$ les blocs de dimension 3×3 définis comme pour $[\mathbf{A}]$, le moment dipolaire induit sur l'unité i vaut

$$\vec{\mu}_i = \varepsilon_0 \sum_{j=1}^n [\mathbf{B}_{ij}] \cdot \vec{\mathbf{E}}_j. \quad (\text{I.41})$$

Le moment dipolaire total de la molécule devient

$$\vec{\mu}_{mol} = \sum_{i=1}^n \vec{\mu}_i = \varepsilon_0 \sum_{i,j=1}^n [\mathbf{B}_{ij}] \cdot \vec{\mathbf{E}}_j. \quad (\text{I.42})$$

Dans ce travail, nous nous intéressons à des milieux isotropes. On note $\langle \cdot \rangle$ la moyenne isotrope sur toutes les orientations possibles de la molécule. Le moment dipolaire moyen de la molécule s'écrit

$$\langle \vec{\mu}_{mol} \rangle = \varepsilon_0 \sum_{i,j=1}^n \langle [\mathbf{B}_{ij}] \cdot \vec{\mathbf{E}}_j \rangle. \quad (\text{I.43})$$

La comparaison de l'équation (I.41) avec le développement perturbatif de μ_i (cf. équation (I.25)) permet d'identifier au premier ordre l'expression des blocs $[\mathbf{B}_{ij}]$:

- si $i = j$, $[\mathbf{B}_{ii}] \simeq [\boldsymbol{\alpha}_i]$. Les blocs diagonaux de $[\mathbf{B}]$ s'approximent par les polarisabilités des atomes.
- si $i \neq j$, $[\mathbf{B}_{ij}] \simeq [\boldsymbol{\alpha}_i] [\mathbf{T}_{ji}] \varepsilon_0 [\boldsymbol{\alpha}_j]$. Les blocs non diagonaux de $[\mathbf{B}]$ rendent compte des interactions entre les atomes via la matrice de rayonnement $[\mathbf{T}_{ij}]$.

La relation microscopique (I.43) entre le champ de l'onde et la polarisation induite sur une molécule permet d'écrire les équations constitutives (I.7) puis de résoudre les équations de Maxwell par la méthode décrite au paragraphe A.2. Notons qu'avant les travaux de DeVoe et d'Appelquist, c'est le développement perturbatif au premier ordre (I.25) qui était utilisé pour calculer le moment dipolaire induit [90, 98]. L'introduction du tenseur relais $[\mathbf{B}]$ permet de s'affranchir de cette approximation [58, 44]. Il faut aussi noter que le tenseur $[\mathbf{B}]$ est complètement déterminé par la connaissance de seulement deux types de grandeurs : les polarisabilités de chaque unité et les positions respectives des unités, c'est-à-dire la conformation de la molécule.

Pour obtenir l'activité optique, la dispersion spatiale du champ de l'onde est maintenant introduite dans le modèle. Les champs $\vec{\mathbf{E}}_i$ sont

ceux d'une onde plane progressive monochromatique de pulsation ω se propageant suivant l'axe \vec{e}_z avec le vecteur d'onde \vec{k} et la longueur d'onde λ . Le champ s'écrit donc en $\vec{r}_i = (x_i, y_i, z_i)$

$$\vec{E}(\vec{r}_i, t) = \begin{pmatrix} E_x e^{i(kz_i - \omega t)} \\ E_y e^{i(kz_i - \omega t)} \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (\text{I.44})$$

En supposant la taille de la molécule très petite devant λ , au premier ordre en r/λ , le champ électrique de l'onde sur l'unité i s'écrit

$$\vec{E}(\vec{r}_i, t) = \vec{E}_0 + (\vec{r}_i \cdot \nabla) \vec{E} = (1 + i k z_i) \vec{E}_0 \quad (\text{I.45})$$

$$= (1 + i \vec{k} \cdot \vec{r}_i) \vec{E}_0 \quad (\text{I.46})$$

où l'on a noté $\vec{E}_0 = \vec{E}(0, t)$. Le moment dipolaire électrique de la molécule (I.43) devient

$$\langle \vec{\mu}_{mol} \rangle = \varepsilon_0 \underbrace{\sum_{i,j=1}^n \langle [\mathbf{B}_{ij}] \rangle}_{\text{(I)}} \vec{E}_0 + \varepsilon_0 i k \underbrace{\sum_{i,j=1}^n \langle [\mathbf{B}_{ij}] z_j \rangle}_{\text{(II)}} \vec{E}_0 \quad (\text{I.47})$$

Le terme (I) ne met pas en jeu la variation du champ de l'onde sur la molécule ; nous verrons qu'il caractérise les effets locaux comme l'indice isotrope. Nous montrerons par la suite que les effets dus à la dispersion spatiale, comme l'activité optique, sont caractérisés par le terme (II) qui contient explicitement le facteur $k z_j$.

C.2 Dipôles magnétiques et quadrupôles électriques induits

Nous avons vu que les dipôles magnétiques induits ont une contribution à l'activité optique égale à celle des dipôles électriques induits, c'est à dire $\beta_\mu^{(e)} = \beta_\mu^{(m)}$ dans les équations constitutives (I.22). Par ailleurs, Les moments quadrupolaires électriques induits sur la molécule sont généralement du même ordre de grandeur que les dipôles magnétiques induits [99]. C'est effectivement le cas, par exemple, dans des milieux ordonnés où leur contri-

bution à l'activité optique n'est pas négligeable [31]. Cependant, *dans les milieux isotropes*, après moyennage sur toutes les orientations possibles des molécules, leur contribution dans les équations constitutives (I.7) est nulle et ils n'ont donc pas été considérés par Applequist. Dans ce paragraphe, les expressions de ces multipôles sont établies dans le cadre du modèle d'interaction dipolaire. Dans le chapitre suivant nous montrerons, à partir de ce calcul, qu'à l'inverse le l'activité optique, même dans les milieux isotropes, la contribution des quadrupôles électriques à la magnétochiralité est non nulle.

Dipôles magnétiques

On considère que l'unité i est constituée d'un ensemble de particules chargées i' . On note $\vec{\mathbf{r}}_i$ la position moyenne de l'unité. La charge i' est notée $e_i^{(i')}$. Loin de résonance, les mouvements orbitaux de temps caractéristique τ_{orb} sont supposés très rapides à l'échelle de temps de la pulsation de l'onde. On note $\vec{\mathbf{R}}_i^{(i')}$ la position moyenne de la charge i' obtenue par moyennage sur un temps τ_{moy} grand devant τ_{orb} mais d'une fraction de la période de l'onde $T = 2\pi/\omega$. On pose enfin

$$\vec{\mathbf{R}}_i^{(i')} = \vec{\mathbf{r}}_i + \vec{\mathbf{x}}_i^{(i')} \quad (\text{I.48})$$

et on suppose $\|\vec{\mathbf{x}}_i^{(i')}\| \ll \|\vec{\mathbf{r}}_i\|$. A l'échelle de temps τ_{moy} , le moment dipolaire électrique de l'unité i s'écrit

$$\vec{\boldsymbol{\mu}}_i = \sum_{i'} e_i^{(i')} \vec{\mathbf{x}}_i^{(i')} \quad (\text{I.49})$$

Le dipôle magnétique induit est défini par

$$\vec{\mathbf{m}}_i = \frac{1}{2} \sum_{i'} e_i^{(i')} \vec{\mathbf{R}}_i^{(i')} \wedge \dot{\vec{\mathbf{R}}}_i^{(i')}. \quad (\text{I.50})$$

On suppose les mouvements de l'unité dans son ensemble négligeables devant les mouvements de ses charges. Ceci permet d'obtenir, au premier

ordre en $\|\vec{\mathbf{x}}_i^{(i')}\|/\|\vec{\mathbf{r}}_i\|$ et en utilisant la formule (I.49)

$$\begin{aligned}\vec{\mathbf{m}}_i &= \frac{1}{2} \sum_{i'} e_i^{(i')} \vec{\mathbf{r}}_i \wedge \dot{\vec{\mathbf{x}}}_i^{(i')} \\ &= \frac{1}{2} \vec{\mathbf{r}}_i \wedge \dot{\vec{\boldsymbol{\mu}}}_i\end{aligned}\tag{I.51}$$

En utilisant l'expression de $\dot{\vec{\boldsymbol{\mu}}}_i$ en fonction de $[\mathbf{B}_{ij}]$ (I.41), on obtient

$$\vec{\mathbf{m}}_i = \frac{\varepsilon_0}{2} \sum_{j=1}^n \vec{\mathbf{r}}_i \wedge ([\mathbf{B}_{ij}] \cdot \dot{\vec{\mathbf{E}}}_j)\tag{I.52}$$

Après moyennage sur les différentes orientations possibles de la molécule, cette égalité devient

$$\langle \vec{\mathbf{m}}_i \rangle = \frac{\varepsilon_0}{2} \sum_{j=1}^n \langle \vec{\mathbf{r}}_i \wedge ([\mathbf{B}_{ij}] \cdot \dot{\vec{\mathbf{E}}}_j) \rangle.\tag{I.53}$$

Dans cette formule, au premier ordre en r_i , on peut remplacer $\dot{\vec{\mathbf{E}}}_j$ par $\dot{\vec{\mathbf{E}}}_0$ soit

$$\langle \vec{\mathbf{m}}_i \rangle = \frac{\varepsilon_0}{2} \sum_{j=1}^n \langle \vec{\mathbf{r}}_i \wedge ([\mathbf{B}_{ij}] \cdot \dot{\vec{\mathbf{E}}}_0) \rangle\tag{I.54}$$

Le moment dipolaire magnétique de la molécule, $\langle \vec{\mathbf{m}}_{mol} \rangle$ devient

$$\langle \vec{\mathbf{m}}_{mol} \rangle = \sum_i \langle \vec{\mathbf{m}}_i \rangle = \frac{\varepsilon_0}{2} \sum_{i,j=1}^n \langle \vec{\mathbf{r}}_i \wedge ([\mathbf{B}_{ij}] \cdot \dot{\vec{\mathbf{E}}}_0) \rangle\tag{I.55}$$

Moments quadripolaires électriques

Nous utilisons la définition du moment quadripolaire qui a une trace nulle [51]. Celui de l'unité i s'écrit

$$[\boldsymbol{\Theta}_i]_{\ell q} = \frac{1}{2} \sum_{i'} e_i^{(i')} \left(3(\vec{\mathbf{R}}_i^{(i')})_{\ell} (\vec{\mathbf{R}}_i^{(i')})_q - (\vec{\mathbf{R}}_i^{(i')})^2 [\boldsymbol{\delta}]_{\ell q} \right).\tag{I.56}$$

La relation (I.48) ($\vec{\mathbf{R}}_i^{(i')} = \vec{\mathbf{r}}_i + \vec{\mathbf{x}}_i^{(i')}$) est insérée dans l'équation (I.56). On obtient, en se limitant aux termes du premier ordre en $\|\vec{\mathbf{x}}_i^{(i')}\|/\|\vec{\mathbf{r}}_i\|$

$$[\Theta_i]_{\ell q} = \frac{1}{2} \sum_{i'} e_i^{(i')} \left(3(\vec{\mathbf{r}}_i)_\ell (\vec{\mathbf{r}}_i)_q - (\vec{\mathbf{r}}_i)^2 [\delta]_{\ell q} \right) + \frac{1}{2} \sum_{i'} e_i^{(i')} \left(3 \left[(\vec{\mathbf{r}}_i)_\ell (\vec{\mathbf{x}}_i^{(i')})_q + (\vec{\mathbf{r}}_i)_q (\vec{\mathbf{x}}_i^{(i')})_\ell \right] - 2(\vec{\mathbf{r}}_i \cdot \vec{\mathbf{x}}_i^{(i')}) [\delta]_{\ell q} \right). \quad (\text{I.57})$$

En faisant un moyennage isotrope de cette formule, les termes de la première somme du membre de droite s'écrivent (*cf.* annexe C)

$$\left\langle 3(\vec{\mathbf{r}}_i)_\ell (\vec{\mathbf{r}}_i)_q - (\vec{\mathbf{r}}_i)^2 [\delta]_{\ell q} \right\rangle = \left(3 \times \frac{1}{3} (\vec{\mathbf{r}}_i)_\alpha (\vec{\mathbf{r}}_i)_\alpha [\delta]_{\ell q} - (\vec{\mathbf{r}}_i)^2 [\delta]_{\ell q} \right) = 0. \quad (\text{I.58})$$

En utilisation l'expression de $\vec{\mu}_i$ en fonction de $[\mathbf{B}_{ij}]$ (I.41) et l'équation (I.49) on obtient

$$\langle [\Theta_i]_{\ell q} \rangle = \frac{\varepsilon_0}{2} \left\langle 3[(\vec{\mathbf{r}}_i)_\ell \sum_{j=1}^n [\mathbf{B}_{ij}]_{qs} (\vec{\mathbf{E}}_j)_s + (\vec{\mathbf{r}}_i)_q \sum_{j=1}^n [\mathbf{B}_{ij}]_{\ell s} (\vec{\mathbf{E}}_j)_s] - 2(\vec{\mathbf{r}}_i)_u \sum_{j=1}^n [\mathbf{B}_{ij}]_{us} (\vec{\mathbf{E}}_j)_s [\delta]_{\ell q} \right\rangle. \quad (\text{I.59})$$

Le moment quadrupolaire électrique induit sur l'ensemble de la molécule s'écrit donc

$$\langle [\Theta_{mol}]_{\ell q} \rangle = \sum_i \langle [\Theta_i]_{\ell q} \rangle. \quad (\text{I.60})$$

Cette moyenne est maintenant calculée explicitement. Dans la dernière somme du membre de droite de l'expression du quadrupôle (I.59), seul $(\vec{\mathbf{r}}_i)_u [\mathbf{B}_{ij}^0]_{us}$ est lié à la molécule. Comme c'est un vecteur, sa moyenne isotrope est nulle. Il est montré dans l'annexe C) que la première somme

du membre de droite vaut

$$\begin{aligned} \langle [\Theta_i]_{\ell q} \rangle &= \frac{3}{2} \varepsilon_0 \sum_{j=1}^n \frac{1}{6} [(\vec{\mathbf{r}}_i)_\alpha [\mathbf{B}_{ij}^0]_{\beta\gamma} [\epsilon]_{\alpha\beta\gamma} [\epsilon]_{\ell qs} + \\ &\quad (\vec{\mathbf{r}}_i)_\alpha [\mathbf{B}_{ij}^0]_{\beta\gamma} [\epsilon]_{\alpha\beta\gamma} [\epsilon]_{q\ell s}] (\vec{\mathbf{E}}_0)_s = 0 \end{aligned} \quad (\text{I.61})$$

car $[\epsilon]_{\ell qs} = -[\epsilon]_{q\ell s}$. Comme rappelé précédemment, our un milieu isotrope, les quadripôles électriques ne contribuent donc pas à l'activité optique.

C.3 Équations «constitutives» d'un milieu isotrope chiral dans le modèle d'interaction dipolaire.

Des expressions analytiques des constantes $\beta_\mu^{(e)}$ et $\beta_\mu^{(m)}$ intervenant dans les équations constitutives (I.22) s'obtiennent en calculant explicitement les **moyennes** des expressions des dipôles électriques (I.47) et magnétiques (I.55). Pour cela, nous utilisons des méthodes de calcul tensoriel rassemblées dans l'annexe C qui sont souvent utilisées en optique non linéaire [100, 101].

Contrairement au chapitre suivant, dans ce chapitre, nous ne considérons pas l'effet d'un champ magnétique statique sur $[\mathbf{B}]$. Dans tout ce paragraphe, pour éviter toute ambiguïté avec le chapitre 2, on note $[\mathbf{B}_{ij}^{(0)}]$ la valeur de $[\mathbf{B}_{ij}]$.

Équation constitutive pour le dipôle électrique

Les formules de moyennage démontrées dans l'annexe C donnent, pour le dipôle électrique (I.47)

$$\langle \vec{\mu}_{mol} \rangle = \frac{1}{3} \varepsilon_0 \sum_{i,j=1}^n [\mathbf{B}_{ij}^{(0)}]_{\alpha\alpha} \vec{\mathbf{E}}_0 - \frac{\mathbf{i}k}{6} \varepsilon_0 \sum_{i,j=1}^n \left([\mathbf{B}_{ij}^{(0)}]_{\alpha\beta} (\vec{\mathbf{r}}_j)_\gamma [\epsilon]_{\alpha\beta\gamma} \right) \vec{\mathbf{e}}_z \wedge \vec{\mathbf{E}}_0. \quad (\text{I.62})$$

On définit les deux scalaires α_{mol} et β_{mol} par

$$\alpha_{mol} = \frac{1}{3} \sum_{i,j=1}^n [\mathbf{B}_{ij}^{(0)}]_{\alpha\alpha} \quad (\text{I.63})$$

$$\begin{aligned} \text{et } \beta_{mol} &= \sum_i^n \beta_i \\ \text{avec } \beta_i &= \frac{1}{6} \sum_{j=1}^n \left[\mathbf{B}_{ij}^{(0)} \right]_{\alpha\beta} (\vec{\mathbf{r}}_j)_\gamma [\epsilon]_{\alpha\beta\gamma} \end{aligned} \quad (\text{I.64})$$

L'équation (I.62) donne alors l'équation constitutive

$$\langle \vec{\mu}_{mol} \rangle = \varepsilon_0 \alpha_{mol} \vec{\mathbf{E}}_0 - \varepsilon_0 \beta_{mol} \, i\vec{\mathbf{k}} \wedge \vec{\mathbf{E}}_0 \quad (\text{I.65})$$

$$= \varepsilon_0 \alpha_{mol} \vec{\mathbf{E}}_0 - \varepsilon_0 \beta_{mol} \, \mathbf{rot} \, \vec{\mathbf{E}}_0. \quad (\text{I.66})$$

Notons que nous retrouvons la première équation constitutive de Drüde-Born-Fedorov (I.22) en identifiant β_{mol} et $\beta_\mu^{(e)}$.

Équation constitutive pour le dipôle magnétique

D'après l'expression (I.54), la composante l du dipôle magnétique induit sur l'unité i s'écrit

$$(\vec{\mathbf{m}}_i)_l = \frac{\varepsilon_0}{2} \sum_{j=1}^n [\epsilon]_{lpq} (\vec{\mathbf{r}}_i)_p \left[\mathbf{B}_{ij}^{(0)} \right]_{qs} (\dot{\vec{\mathbf{E}}}_0)_s. \quad (\text{I.67})$$

Un moyennage isotrope (*cf.* annexe C) permet d'écrire

$$\langle \vec{\mathbf{m}}_i \rangle_l = -\frac{\varepsilon_0}{2} \beta_i^{(m)} [\epsilon]_{lpq} [\epsilon]_{pq s} (\dot{\vec{\mathbf{E}}}_0)_s = -\varepsilon_0 \beta_i^{(m)} (\dot{\vec{\mathbf{E}}}_0)_l, \quad (\text{I.68})$$

avec

$$\beta_i^{(m)} = -\frac{1}{6} \sum_{j=1}^n (\vec{\mathbf{r}}_i)_\alpha \left[\mathbf{B}_{ij}^{(0)} \right]_{\beta\gamma} [\epsilon]_{\alpha\beta\gamma}. \quad (\text{I.69})$$

En notant

$$\beta_{mol}^{(m)} = \sum_{i=1}^n \beta_i', \quad (\text{I.70})$$

on obtient l'équation constitutive pour le moment magnétique de la molécule :

$$\langle \vec{\mathbf{m}}_{mol} \rangle = -\varepsilon_0 \beta_{mol}^{(m)} \dot{\vec{\mathbf{E}}}_0. \quad (\text{I.71})$$

Cette équation est identique à la seconde équation constitutive de Drüde-Born-Fedorov (I.22) en identifiant $\beta_{mol}^{(m)}$ et $\beta_{\mu}^{(m)}$.

Symétrisation des constantes donnant l'activité optique

Les expressions (I.64) et (I.70) donnant les constantes β_{mol} et $\beta_{mol}^{(m)}$ incluent un terme \vec{r}_j qui dépend de l'origine du repère. Pour s'en affranchir, Applequist propose de symétriser les expressions en utilisant la propriété suivante du tenseur relais¹⁸ :

$$\left[\mathbf{B}_{ij}^{(0)} \right] = \left[\mathbf{B}_{ji}^{(0)} \right]^t \quad (\text{I.72})$$

où l'exposant t symbolise la transposée.

Rappelons l'expression de la constante β_{mol} (I.64) :

$$\beta_{mol} = \frac{1}{6} \sum_{i,j=1}^n \left[\mathbf{B}_{ij}^{(0)} \right]_{\alpha\beta} (\vec{r}_j)_{\gamma} [\epsilon]_{\alpha\beta\gamma}.$$

Elle se réécrit, en utilisant (I.72)

$$\beta_{mol} = \frac{1}{6} \sum_{i,j=1}^n \left[\mathbf{B}_{ji}^{(0)} \right]_{\beta\alpha} (\vec{r}_j)_{\gamma} [\epsilon]_{\alpha\beta\gamma}. \quad (\text{I.73})$$

En permutant les indices muets i et j d'une part, α et β d'autre part, on obtient

$$\begin{aligned} \beta_{mol} &= \frac{1}{6} \sum_{i,j=1}^n \left[\mathbf{B}_{ij}^{(0)} \right]_{\alpha\beta} (\vec{r}_i)_{\gamma} [\epsilon]_{\beta\alpha\gamma} \\ \beta_{mol} &= -\frac{1}{6} \sum_{i,j=1}^n \left[\mathbf{B}_{ij}^{(0)} \right]_{\alpha\beta} (\vec{r}_i)_{\gamma} [\epsilon]_{\alpha\beta\gamma}. \end{aligned} \quad (\text{I.74})$$

On a donc, en posant $\vec{r}_{ij} = \vec{r}_j - \vec{r}_i$

$$\beta_{mol} = \frac{1}{12} \sum_{i,j=1}^n \left[\mathbf{B}_{ij}^{(0)} \right]_{\beta\alpha} (\vec{r}_{ij})_{\gamma} [\epsilon]_{\alpha\beta\gamma}. \quad (\text{I.75})$$

¹⁸Cette relation est démontrée dans la section VI de la référence [44].

De plus, le membre de droite de (I.74) est identique à l'expression (I.71) de β'_{mol} . On a donc

$$\beta_{mol} = \beta_{mol}^{(m)}. \quad (\text{I.76})$$

C'est en accord avec la condition de conservation de l'énergie conduisant aux équations constitutives de Drüde-Born-Fedorov (I.22), ce qui constitue une vérification de la théorie. Finalement, on aboutit aux trois équations constitutives

$$\begin{aligned} \vec{\mu}_{mol} &= \varepsilon_0 \alpha_{mol} \vec{\mathbf{E}}_0 - \varepsilon_0 \beta_{mol} \vec{\mathbf{rot}} \vec{\mathbf{E}}_0 \\ \vec{\mathbf{m}}_{mol} &= -\varepsilon_0 \beta_{mol} \dot{\vec{\mathbf{E}}} \\ [\Theta_{mol}]_{pq} &= 0 \end{aligned} \quad (\text{I.77})$$

qui sont formellement identiques à celle de Drüde-Born-Fedorov (I.7) [75, 92, 78, 53].

C.4 Discussion du modèle d'Applequist

Comme rappelé dans le paragraphe B.3 où est présenté un parallèle entre les modèles classiques et quantiques de l'activité optique, le modèle d'interaction dipôle-dipôle d'Applequist est principalement adapté à la description des contributions des transitions dipolaires électriques autorisées. Il sera montré dans la partie expérimentale qu'il permet de rendre compte correctement des mesures effectuées sur les molécules sélectionnées pour étudier l'indice magnétochiral.

Ce modèle d'interaction dipôle-dipôle fait appel à des données telles que la conformation de la molécule et les polarisabilités associées aux groupes d'atomes. Ces paramètres sont bien déterminés par des méthodes indépendantes :

- Des mesures sur des séries de molécules simples différant peu les unes des autres (par exemple mesures d'indice, d'effet Kerr ...) permettent d'isoler les polarisabilités associées à chaque groupe d'atomes [102].
- La conformation d'une molécule peut être déterminée avec une grande confiance au moyen de programmes de minimisation d'énergie [103].

La méthode de détermination des polarisabilités a été validée par Apple-

quist. En effet, il a notamment prévu théoriquement le signe et l'ordre de grandeur de l'activité optique de la molécule chirale stable la plus simple, CHFClBr , en 1973 [44]. Ces prévisions ont été confirmées par des mesures effectuées en 1997, après que les premiers échantillons non racémiques de cette molécule ont été isolés dans le groupe de Collet [104, 105]. Son modèle a aussi été utilisé avec succès pour déterminer théoriquement les spectres de dichroïsme circulaire de macro-molécules comme les polypeptides dans leur bande $\pi - \pi^*$ [59].

Par ailleurs, le modèle d'interaction dipôle-dipôle présente d'autres avantages. Le premier est sans doute de proposer, à partir de la géométrie de la molécule, un mécanisme simple pour visualiser l'origine de l'activité optique. Ensuite, comme il ne nécessite pas de gros moyens de calculs, on peut envisager de l'appliquer en tenant compte des variations temporelles de conformation des molécules dues aux vibrations et rotations moléculaires, qui doivent jouer un rôle dans l'activité optique [96, 52]. De plus, il peut être étendu relativement simplement à d'autres situations comme l'ont montrées ses extensions aux molécules chirales solvatées [106, 60] et à l'activité optique non linéaire [65]. Finalement, il se prête assez bien à introduire une perturbation par un champ magnétique et c'est pour cela que dans le chapitre suivant, il est étendu à la magnétochiralité.

Chapitre 2

Extension du modèle d'interaction dipolaire d'Applequist à l'indice magnétochiral

Dans ce chapitre nous étudions, dans le cadre du modèle d'interaction dipolaire décrit au chapitre 1, les propriétés optiques d'une molécule chirale soumise à un champ magnétique statique longitudinal. Dans le paragraphe A., les modèles existants de l'interaction magnétochirale, macroscopiques et microscopiques, sont rappelés. Notons que pour ces derniers, à la différence des modèles de l'activité optique, seul le modèle quantique existe. Le paragraphe B., qui constitue le paragraphe principal de cette partie, présente l'extension proprement dite du modèle d'interaction dipolaire à la magnétochiralité. En particulier nous établirons une formule analytique pour l'indice magnétochiral. Dans le paragraphe C. les résultats obtenus sont comparés à ceux des modèles précédents rappelés dans le premier paragraphe. Finalement, nous proposons une interprétation physique des résultats obtenus au paragraphe D..

A. Rappel des modèles précédents de l'indice magnétochiral

Comme illustré sur la figure 4, à la différence de l'activité optique ou de l'effet Faraday qui sont des biréfringences circulaires, la magnétochiralité est un effet d'indice qui ne dépend pas de la polarisation. Par contre, il dépend du sens de parcours de la lumière.

La première prévision d'un effet d'indice magnétochiral est due à Groenewege [30]. Son calcul est mené de façon quantique en utilisant la théorie des perturbations du deuxième ordre. Cependant il néglige les contributions quadrupolaires électriques.

Le deuxième article mentionnant l'effet magnétochiral est dû à Portigal et Burstein [32]. Ils évaluent, de façon macroscopique, l'influence d'un champ magnétique extérieur sur la permittivité d'un milieu cristallin en fonction de ses symétries. Ils concluent qu'un terme, appelé plus tard l'indice magnétochiral, peut exister.

Le même type d'approche est repris par Baranova et Zel'dovich dans le cas des milieux isotropes en 1977, conduisant à des conclusions analogues [33, 34]. De plus, en 1979, à partir d'une extension du modèle de Becquerel pour l'effet Faraday, ils estiment l'ordre de grandeur de l'effet [35]. Ils reprennent également les calculs de Groenewege en incluant les contributions quadrupolaires électriques. Ils donnent, d'une part les équations constitutives pour les dipôles électriques, magnétiques et les quadrupôles électriques, d'autre part les expressions quantiques des constantes reliant ces multipôles aux champs en fonction de paramètres microscopiques [35].

En 1982, Wagnière et Meier, suivis de Barron et Vrbancich ont proposé un modèle quantique moléculaire de la magnétochiralité basé sur le développement multipolaire de l'interaction onde-matière [36, 42]. Enfin soulignons que Barron a également proposé des équations constitutives pour la magnétochiralité [42, 107].

Dans les paragraphes suivants, nous rappelons les résultats des modèles macroscopiques et quantiques. Soulignons auparavant que la magnétochiralité est un effet du second ordre : la polarisation qui lui est associée est bilinéaire en \vec{E} et \vec{H} . Bien entendu, ce n'est pas une non-linéarité telle

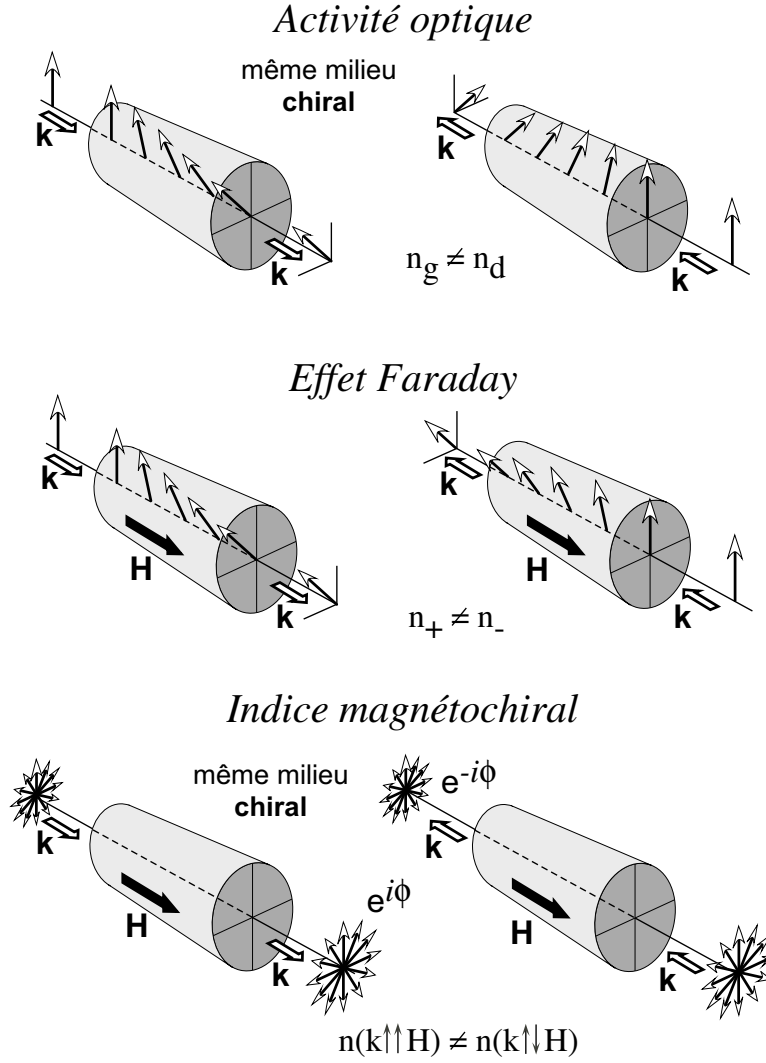


Figure 4 - Illustration des propriétés de symétrie de l'activité optique, de l'effet Faraday et de l'indice magnétochiral. Les deux premiers sont des biréfringences circulaires. L'indice magnétochiral est un effet scalaire. Sur un aller-retour, l'effet Faraday s'ajoute. Au contraire, l'activité optique et l'indice magnétochiral se compensent.

que celles étudiées dans les milieux chiraux, en volume ou en surface, qui font intervenir une polarisation proportionnelle au produit de deux champs électriques (références [101, 108, 109, 110, 111, 112, 113] par exemple).

A.1 Théories macroscopiques

Le modèle le plus simple de l'indice magnétochiral, que nous rappelons maintenant, a été proposé par Baranova et Zel'dovich [35]. Ils considèrent un milieu chiral dont la permittivité s'écrit, pour les polarisations circulaires gauches et droite

$$\epsilon_{g/d}(\omega) = \epsilon_0(\omega) \mp a_3(\omega)k \quad (\text{I.78})$$

où ϵ_0 est la composante scalaire de la permittivité, k est le vecteur d'onde et a_3 une constante décrivant l'activité optique. L'application d'un champ magnétique statique longitudinal, noté H^s induit une précession des électrons à la vitesse angulaire de Larmor, $\Omega_L = -\frac{eH^s}{2m}$. Les ondes gauches et droite sont donc «vues» par les électrons, non pas à la fréquence optique ω , mais à des fréquences décalées, $\omega_{g/d} = \omega \mp \Omega_L$. Comme $\Omega_L \ll \omega$, l'équation (I.78) se réécrit

$$\epsilon_{g/d}(\omega) = \epsilon_0(\omega \mp \Omega_L) \mp a_3(\omega \mp \Omega_L)k \quad (\text{I.79})$$

$$= \epsilon_0(\omega) \mp \Omega_L \frac{\partial \epsilon_0}{\partial \omega} \mp a_3(\omega)k + \Omega_L k \frac{\partial a_3}{\partial \omega}. \quad (\text{I.80})$$

L'indice vaut donc, au premier ordre

$$n_{g/d}(\omega) = \sqrt{\epsilon_{g/d}} \quad (\text{I.81})$$

$$= n_0 \mp \frac{a_2}{2n_0} H^s \mp a_3 \frac{\omega}{2c} + \frac{\omega}{2c} a_{16} H^s \quad (\text{I.82})$$

avec

$$\text{avec } a_2 \simeq n_0 \frac{|e|}{m} \cdot \frac{\partial n_0}{\partial \omega} \quad (\text{I.83})$$

$$\text{et } a_{16} \simeq \frac{|e|}{2m} \cdot \frac{\partial a_3}{\partial \omega}. \quad (\text{I.84})$$

C'est le modèle macroscopique auquel nous avons fait référence dans l'introduction générale. Il montre que l'interaction magnétochirale doit être, en première approximation, proportionnelle à la dispersion de l'activité optique. Si le milieu ne présente que des bandes d'absorption dans l'ultraviolet, centrées autour d'une longueur d'onde moyenne λ_0 , la dispersion de l'activité optique s'écrit [114]

$$\phi_{ao}(\lambda) = \frac{\phi_{ao}^{(0)}}{\frac{\lambda^2}{\lambda_0^2} - 1}. \quad (\text{I.85})$$

D'après l'équation reliant la différence d'indice Δn_{ao} entre les deux ondes polarisées gauche et droite à l'activité optique (I.6), on a

$$a_3 = -\frac{\lambda^2 \phi_{ao}(\lambda)}{2\pi^2 \ell}. \quad (\text{I.86})$$

L'indice magnétochiral, $n_{m\chi} = \omega a_{16} H^{stat.}/2c$ s'écrit alors

$$n_{m\chi} = -\frac{eH^{stat.}}{4\pi^2 c m \ell} \frac{\lambda^2}{\frac{\lambda^2}{\lambda_0^2} - 1} \phi_{ao}(\lambda). \quad (\text{I.87})$$

Cette équation se réexprime en fonction de Δn_{ao} :

$$n_{m\chi} = \frac{eH^{stat.}}{4\pi c m} \frac{\lambda}{\frac{\lambda^2}{\lambda_0^2} - 1} \Delta n_{ao}. \quad (\text{I.88})$$

L'application numérique de cette formule donne, pour des valeurs typiques $\lambda_0 = 200$ nm et $\lambda = 500$ nm

$$n_{m\chi} = 0,5 \cdot 10^{-5} \Delta n_{ao} / T. \quad (\text{I.89})$$

Par exemple, pour une molécule ayant une activité optique relativement élevée ($\phi_{ao} \simeq 100^\circ/\text{dm}$) on obtient $n_{m\chi} \simeq 10^{-11}/T$. Comme c'est une approche macroscopique, ce modèle ne donne aucune information sur les processus microscopiques à l'origine de la magnétochiralité.

Rappelons que Baranova et Zel'dovich ont aussi établi des équations constitutives décrivant la magnétochiralité à partir de considérations de

symétrie, les constantes intervenant dans ces équations n'étant alors pas déterminées. Ces équations sont rappelées dans l'annexe [D](#)

A.2 Théories microscopiques quantiques de Groenewege, Wagnière, Zel'dovich et Barron

De la même façon que Rosenfeld a obtenu l'expression [I.26](#) pour β_{mol} , les auteurs des théories quantiques de l'effet Faraday et de la magnétochiralité ont établi des expressions donnant les constantes correspondant à ces phénomènes en fonction des multipôles des transitions de la molécule. Baranova et Zel'dovich, comme Groenewege, traitent simultanément les perturbations dues à l'onde et au champ magnétique statique. Plus précisément, un terme $-\vec{\mathbf{m}} \cdot \vec{\mathbf{H}}^{stat.}$ est ajouté dans l'hamiltonien H' dans le calcul de Rosenfeld. Barron et Vrbancich d'une part, Wagnière d'autre part, abordent la question différemment. Dans un premier temps ils utilisent la théorie des perturbations dépendantes du temps au premier ordre (sans considérer le champ magnétique statique $\vec{\mathbf{H}}^{stat.}$) pour calculer les moments multipolaires induits par l'onde incidente [[115](#)]. Pour prendre en compte $\vec{\mathbf{H}}^{stat.}$, ils prennent comme états non perturbés, les états de la molécule *perturbés au premier ordre par $\vec{\mathbf{H}}^{stat.}$ seul*. Le détail des formules obtenues diffère selon que l'approche utilisée est du type de celle de Groenewege ou du type de celle de Barron. Cependant, pour l'effet Faraday, les deux approches font intervenir des termes d'interférences entre deux dipôles électriques et un dipôle magnétique. Pour la magnétochiralité, ce sont des termes d'interférence entre un dipôle électrique et deux dipôles magnétiques, ou entre un dipôle électrique, un dipôle magnétique et un quadrupôle électrique. Par exemple, pour la magnétochiralité, Baranova et Zel'dovich établissent :

$$\begin{aligned} \delta_{mol} \propto \sum_{j,k} & \left[f_1 \vec{\mathbf{m}}_{ij} \cdot [\vec{\mathbf{m}}_{jk} \wedge \vec{\boldsymbol{\mu}}_{ki}] + f_2 \vec{\mathbf{m}}_{ij} \cdot [\vec{\boldsymbol{\mu}}_{jk} \wedge \vec{\mathbf{m}}_{ki}] \right. \\ & + f_3 (\mu_p)_{ij} (m_q)_{jk} (Q_{pq})_{ki} + f_4 (\mu_p)_{ik} (Q_{pq})_{kj} (m_q)_{ji} - \\ & \left. f_4 (Q_{pq})_{ik} (\mu_p)_{kj} (m_q)_{ji} \right] \quad (\text{I.90}) \end{aligned}$$

où i est l'état fondamental, j et k des états excités et f_1 à f_4 sont des fonctions de ω et des ω_{kj} dépendant du profil de bande [35]. Barron et Vrbancich obtiennent des formules analogues [42]. Tous les termes de l'expression obtenue mettent en jeu un couplage entre trois états, numérotés i pour le fondamental et j et k pour les deux états excités. Le couplage entre les deux états excités se fait ou bien par un dipôle magnétique (premier et troisième termes), ou bien par un dipôle électrique (deuxième et dernier termes), ou bien par un quadrupôle électrique (quatrième terme).

Ce type de formule permet en principe des applications numériques directes pour une molécule donnée. Cependant, comme pour l'activité optique, l'état de l'art des méthodes *ab initio* ne permet pas d'obtenir des résultats fiables pour des molécules d'intérêt expérimental [43]. Un autre modèle est proposé dans le paragraphe suivant.

B. Modèle d'interaction dipolaire de l'indice magnétochiral

Pour étendre le modèle d'interaction dipolaire au cas de l'indice magnétochiral, il faut introduire dans ce modèle l'effet d'un champ magnétique statique. Pour cela, on rappelle d'abord au paragraphe B.1 comment l'on peut représenter l'effet d'un champ magnétique statique sur un atome seul. L'introduction de ces résultats dans le modèle d'interaction dipolaire pour traiter le cas d'une molécule est présentée au paragraphe B.2. En particulier, dans ce paragraphe, nous calculons successivement les perturbations aux dipôles électriques, aux dipôles magnétiques et aux quadrupoles électriques, induites par le champ magnétique statique. De nouvelles équations constitutives sont alors obtenues. Ces équations sont ensuite symétrisées pour lever leur dépendance avec l'origine du repère qui est choisie arbitrairement. Finalement, au paragraphe A.2, l'équation d'onde obtenue avec ces nouvelles équations constitutives est résolue. Une expression de l'indice magnétochiral d'une molécule en fonction des positions relatives de ses atomes, de leur polarisabilités et de constantes gyrotropiques est alors obtenue.

B.1 Modification de la polarisabilité atomique par un champ magnétique statique

Dans le modèle de DeVoe et d'Applequist, la molécule est décrite comme un ensemble de groupes polarisables. Nous supposons que le champ magnétique statique $\vec{H}^{stat.}$ modifie indépendamment les polarisabilités associées à ces groupes et considérons un groupe isolé de polarisabilité isotrope $[\alpha] = \alpha_0 [\delta]$. Il serait certainement possible de prendre des polarisabilités anisotropes mais cela alourdirait considérablement le calcul. De façon phénoménologique, la perturbation de \vec{H}^s sur $[\alpha]$ s'écrit en introduisant un facteur gyrotropique dans $[\alpha]$ [116]. En supposant que la direction de propagation de la lumière est suivant \vec{e}_z et que H^s est colinéaire à \vec{e}_z ,

la polarisabilité du groupe s'écrit

$$[\boldsymbol{\alpha}] = \varepsilon_0 \begin{pmatrix} \alpha_0 & \mathbf{i} g H^s & 0 \\ -\mathbf{i} g H^s & \alpha_0 & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_0 \end{pmatrix} \quad (\text{I.91})$$

où g est la constante gyrotropique.

Le calcul et la justification de g font appel à un traitement quantique. Il a d'abord été proposé par Serber et Van Vleck [49, 83] puis repris par Stephens, Buckingham et Groenewege [50, 30]. Cependant, une expression approchée de g , qui donne en général de bon résultats [35], peut être obtenue simplement à partir du modèle de l'électron élastiquement lié. Il est rappelé ici, en nous inspirant très fortement de la présentation de Baranova et Zel'dovich [35].

La masse de l'électron est notée m , sa charge e ($e < 0$), sa position $\vec{\mathbf{r}}$ et la constante de rappel k . Le champ électrique de l'onde lumineuse oscillant à la fréquence ω est noté $\vec{\mathbf{E}}$. L'équation du mouvement de l'électron s'écrit, en prenant en compte la force de Lorentz

$$m \ddot{\vec{\mathbf{r}}} = e \vec{\mathbf{E}} - k \vec{\mathbf{r}} + e \dot{\vec{\mathbf{r}}} \wedge \vec{\mathbf{H}}^s. \quad (\text{I.92})$$

En posant $[\mathbf{H}^s]$ le tenseur de rang 2 défini par $[\mathbf{H}^s] = [\boldsymbol{\epsilon}] \cdot \vec{\mathbf{H}}^s$, cette équation devient, sous forme indicielle

$$m \ddot{r}_i - e [\mathbf{H}^s]_{ik} \dot{r}_k + k r_i = e E_i e^{-i\omega t}. \quad (\text{I.93})$$

En régime forcé $\vec{\mathbf{r}}$ s'écrit $\vec{\mathbf{r}}^{(0)} e^{-i\omega t}$. $r_k^{(0)}$ vérifie

$$(-m\omega^2 \delta_{ik} + \mathbf{i} e \omega [\mathbf{H}^s]_{ik} + k \delta_{ik}) r_k^{(0)} = e E_i^{(0)}. \quad (\text{I.94})$$

Le dipôle électrique induit $\vec{\boldsymbol{\mu}}$ vaut

$$\mu_k = e r_k^{(0)} e^{-i\omega t} = \left[-m\omega^2 [\boldsymbol{\delta}] + \mathbf{i} e \omega [\mathbf{H}^s] + k [\boldsymbol{\delta}] \right]_{ki}^{-1} e^2 E_i^{(0)} e^{-i\omega t}. \quad (\text{I.95})$$

Cette équation s'écrit, sous forme vectorielle

$$\vec{\mu} = \frac{e^2}{k - m\omega^2} \left[[\delta] + i \frac{e\omega}{k - m\omega^2} [\mathbf{H}^s] \right]^{-1} \vec{\mathbf{E}}. \quad (\text{I.96})$$

Pour une onde lumineuse de fréquence visible et pour des champs inférieurs à quelques teslas, $e\omega H \ll (k - m\omega^2)$. On développe l'équation I.96 au premier ordre en $e\omega H/(k - m\omega^2)$:

$$\vec{\mu} = \varepsilon_0 \left(\alpha_0 [\delta] + i g [\mathbf{H}^s] \right) \vec{\mathbf{E}} \quad (\text{I.97})$$

$$\text{avec} \quad \begin{cases} \alpha_0 &= \frac{e^2}{\varepsilon_0 (k - m\omega^2)} \\ g &= -\frac{\varepsilon_0 \omega \alpha_0^2}{e} \end{cases} \quad (\text{I.98})$$

L'expression (I.97) est identique à (I.91). Baranova et Zel'dovich ont discuté la pertinence de ce modèle et montrent que, bien que très simple, il permet de rendre compte de l'effet Faraday des atomes et des molécules avec une bonne précision [35].

B.2 Modification de la polarisabilité moléculaire par un champ magnétique statique

Dans ce paragraphe, nous allons évaluer simultanément l'effet de la dispersion spatiale et d'un champ magnétique statique longitudinal sur les multipôles induits dans une molécule chirale. Ceci permettra d'établir les équations constitutives du milieu.

B.2.a Moment dipolaire électrique induit.

En présence d'un champ magnétique statique $\vec{\mathbf{H}}^s$, compte tenu de l'expression des polarisabilités perturbées (I.91), le tenseur $[\mathbf{A}]$, qui est l'inverse de $[\mathbf{B}]$, est défini par (cf. équation (I.39))

$$[\mathbf{A}_{ij}] = \begin{cases} (\alpha_i [\delta] + i g [\mathbf{H}^s])^{-1} & \text{si } i = j \\ -\varepsilon_0 [\mathbf{T}_{ij}] & \text{si } i \neq j \end{cases}. \quad (\text{I.99})$$

Un développement au premier ordre, détaillé dans l'annexe C¹⁹, montre que le tenseur relais de la molécule s'écrit $[\mathbf{B}] = [\mathbf{B}^{(0)}] + [\delta\mathbf{B}]$ où $[\mathbf{B}^{(0)}]$ est le tenseur relais en l'absence de $\vec{\mathbf{H}}^s$ (comme au paragraphe C.) et $[\delta\mathbf{B}]$ la perturbation due à $\vec{\mathbf{H}}^s$. Les blocs $[\delta\mathbf{B}_{ij}]$ de $[\delta\mathbf{B}]$ s'écrivent,

$$[\delta\mathbf{B}_{ij}] = \mathbf{i} \sum_{k=1}^n \frac{g_k}{\alpha_k^2} [\mathbf{B}_{ik}^{(0)}] \cdot ([\epsilon] \cdot \vec{\mathbf{H}}^s) \cdot [\mathbf{B}_{kj}^{(0)}]. \quad (\text{I.100})$$

Le moment dipolaire électrique total de la molécule $\vec{\mu}_{mol}$ s'écrit (I.42)

$$\vec{\mu}_{mol} = \varepsilon_0 \sum_{i,j=1}^n [\mathbf{B}_{ij}^{(0)}] \cdot \vec{\mathbf{E}}_j + \varepsilon_0 \sum_{i,j=1}^n [\delta\mathbf{B}_{ij}] \cdot \vec{\mathbf{E}}_j \quad (\text{I.101})$$

Si la dispersion spatiale est prise en compte (I.45), on obtient avec (I.100) et (I.101)

$$\vec{\mu}_{mol} = \varepsilon_0 \sum_{i,j=1}^n [\mathbf{B}_{ij}^{(0)}] \cdot \vec{\mathbf{E}}_0 + \varepsilon_0 \mathbf{i} k \sum_{i,j=1}^n [\mathbf{B}_{ij}^{(0)}] z_j \cdot \vec{\mathbf{E}}_0 \quad (\text{I})$$

$$+ \mathbf{i} \varepsilon_0 \sum_{i,j,k} \frac{g_k}{\alpha_k^2} [\mathbf{B}_{ik}^{(0)}] \cdot ([\epsilon] \cdot \vec{\mathbf{H}}^s) \cdot [\mathbf{B}_{kj}^{(0)}] \cdot \vec{\mathbf{E}}_0 \quad (\text{II})$$

(I.102)

$$- \varepsilon_0 k \sum_{i,j,k} \frac{g_k}{\alpha_k^2} [\mathbf{B}_{ik}^{(0)}] \cdot ([\epsilon] \cdot \vec{\mathbf{H}}^s) \cdot [\mathbf{B}_{kj}^{(0)}] z_j \cdot \vec{\mathbf{E}}_0. \quad (\text{III})$$

où les indices i, j, k désignent les groupes de la molécule. On retrouve sur la première ligne les termes responsables de la polarisabilité et de l'activité optique. La nouvelle équation constitutive est obtenue par moyennage isotrope de cette équation.

– *Moyennage isotrope de (I)* :

L'expression de la moyenne des deux premiers termes (termes (I)) a été calculée au chapitre 1 et vaut (I.65)

$$\varepsilon_0 \alpha_{mol} \vec{\mathbf{E}}_0 - \varepsilon_0 \beta_{mol} \mathbf{rot} \vec{\mathbf{E}}_0.$$

¹⁹Pour mener les calculs analytiquement, nous supposons que les groupes constituant la molécule ont des polarisabilités isotropes. C'est une hypothèse retenue par Applequist qui a conduit à de bons résultats pour les calculs d'activité optique [59].

– Moyennage isotrope de (II) :

Les formules (C.45) de l'annexe C donnent

$$\mathbf{i} \varepsilon_0 \sum_{i,j,k} \left\langle \frac{g_k}{\alpha_k^2} [\mathbf{B}_{ik}^{(0)}] \cdot ([\boldsymbol{\epsilon}] \cdot \vec{\mathbf{H}}^s) \cdot [\mathbf{B}_{kj}^{(0)}] \cdot \vec{\mathbf{E}}_0 \right\rangle = \mathbf{i} \varepsilon_0 \sum_{i,j,k} \gamma_{ijk} \vec{\mathbf{H}}^s \wedge \vec{\mathbf{E}} \quad (\text{I.103})$$

$$\text{avec} \quad \gamma_{ijk} = \frac{1}{6} \frac{g_k}{\alpha_k^2} \left([\mathbf{B}_{ik}^{(0)}]_{\alpha\beta} [\mathbf{B}_{kj}^{(0)}]_{\alpha\beta} - [\mathbf{B}_{ik}^{(0)}]_{\alpha\alpha} [\mathbf{B}_{kj}^{(0)}]_{\beta\beta} \right). \quad (\text{I.104})$$

en posant

$$\gamma_{mol} = \sum_{i,j,k} \gamma_{ijk}. \quad (\text{I.105})$$

Le terme (II) de l'équation I.102 s'écrit donc

$$\mathbf{i} \varepsilon_0 \gamma_{mol} \vec{\mathbf{H}}^s \wedge \vec{\mathbf{E}} \quad (\text{I.106})$$

– Moyennage isotrope de (III) :

La formule (C.63) de l'annexe C donne

$$\begin{aligned} \varepsilon_0 \sum_{i,j,k} \left\langle \frac{g_k}{\alpha_k^2} [\mathbf{B}_{ik}^{(0)}] \cdot ([\boldsymbol{\epsilon}] \cdot \vec{\mathbf{H}}^s) k z_j \cdot [\mathbf{B}_{kj}^{(0)}] \cdot \vec{\mathbf{E}}_0 \right\rangle = \\ \varepsilon_0 \sum_{i,j,k} \left(\delta_{ijk} (\vec{\mathbf{H}}^s \cdot \vec{\mathbf{k}}) \vec{\mathbf{E}} + \delta_{ijk}^{(1)} (\vec{\mathbf{E}} \cdot \vec{\mathbf{H}}^s) \vec{\mathbf{k}} + \delta_{ijk}^{(2)} (\vec{\mathbf{E}} \cdot \vec{\mathbf{k}}) \vec{\mathbf{H}}^s \right) \end{aligned} \quad (\text{I.107})$$

$$\text{avec} \quad \begin{cases} \delta_{ijk} &= 2 x_8 - x_{10} + x_9 - x_3 + x_5 \\ \delta_{ijk}^{(1)} &= 2 x_7 + x_{10} - x_9 + x_4 - x_2 \\ \delta_{ijk}^{(2)} &= 2 x_1 + x_3 - x_5 - x_4 + x_2 \end{cases} \quad (\text{I.108})$$

En posant

$$\begin{cases} \delta_{mol} &= \sum_{i,j,k} \delta_{ijk} \\ \delta_{mol}^{(1)} &= \sum_{i,j,k} \delta_{ijk}^{(1)} \\ \delta_{mol}^{(2)} &= \sum_{i,j,k} \delta_{ijk}^{(2)} \end{cases}. \quad (\text{I.109})$$

$x_1 =$	$[\epsilon]_{\alpha\beta\gamma} [\delta]_{\delta\epsilon}$	
$x_2 =$	$[\epsilon]_{\alpha\beta\delta} [\delta]_{\gamma\epsilon}$	
$x_3 =$	$[\epsilon]_{\alpha\beta\epsilon} [\delta]_{\gamma\delta}$	
$x_4 =$	$[\epsilon]_{\alpha\gamma\delta} [\delta]_{\beta\epsilon}$	
$x_5 =$	$[\epsilon]_{\alpha\gamma\epsilon} [\delta]_{\beta\delta}$	$\cdot \frac{g_k}{30\alpha_k^2} \cdot \left[\mathbf{B}_{ik}^{(0)} \right]_{\alpha\beta} \left[\mathbf{B}_{kj}^{(0)} \right]_{\gamma\delta} (\vec{\mathbf{r}}_j)_\epsilon$
$x_6 =$	$[\epsilon]_{\alpha\delta\epsilon} [\delta]_{\beta\gamma}$	
$x_7 =$	$[\epsilon]_{\beta\gamma\delta} [\delta]_{\alpha\epsilon}$	
$x_8 =$	$[\epsilon]_{\beta\gamma\epsilon} [\delta]_{\alpha\delta}$	
$x_9 =$	$[\epsilon]_{\beta\delta\epsilon} [\delta]_{\alpha\gamma}$	
$x_{10} =$	$[\epsilon]_{\gamma\delta\epsilon} [\delta]_{\alpha\beta}$	

Tableau 1 - Définition des scalaires x_i donnant l'indice magnétochiral.

L'équation (I.102) s'écrit

$$\begin{aligned} \vec{\mu}_{mol} = & \varepsilon_0 \alpha_{mol} \vec{\mathbf{E}}_0 - \varepsilon_0 \beta_{mol} \text{rot} \vec{\mathbf{E}}_0 + i \varepsilon_0 \gamma_{mol} \vec{\mathbf{H}}^s \wedge \vec{\mathbf{E}} \\ & - \varepsilon_0 \delta_{mol} (\vec{\mathbf{H}}^s \cdot \vec{\mathbf{k}}) \vec{\mathbf{E}} - \varepsilon_0 \delta_{mol}^{(1)} (\vec{\mathbf{E}} \cdot \vec{\mathbf{H}}^s) \vec{\mathbf{k}} - \varepsilon_0 \delta_{mol}^{(2)} (\vec{\mathbf{E}} \cdot \vec{\mathbf{k}}) \vec{\mathbf{H}}^s . \end{aligned} \quad (\text{I.110})$$

L'onde étant au premier ordre transverse, comme souligné par Baranova et Zel'dovich [33], les deux derniers termes sont nuls. L'équation constitutive (I.110) devient

$$\begin{aligned} \vec{\mu}_{mol} = & \varepsilon_0 \alpha_{mol} \vec{\mathbf{E}}_0 - \varepsilon_0 \beta_{mol} \text{rot} \vec{\mathbf{E}}_0 + \\ & i \varepsilon_0 \gamma_{mol} \vec{\mathbf{H}}^s \wedge \vec{\mathbf{E}} - \varepsilon_0 \delta_{mol} (\vec{\mathbf{H}}^s \cdot \vec{\mathbf{k}}) \vec{\mathbf{E}} . \end{aligned} \quad (\text{I.111})$$

Ceci constitue, pour notre extension du modèle d'interaction dipolaire, l'équation constitutive du dipôle électrique. En résumé, $\vec{\mu}_{mol}$ est composé de quatre termes. Nous verrons au paragraphe B.3 qu'ils décrivent l'indice scalaire isotrope (α_{mol}), l'activité optique (β_{mol}), l'effet Faraday (γ_{mol}), et l'indice magnétochiral (δ_{mol}).

Comme pour les constantes décrivant l'activité optique (I.75), la constante δ_{mol} peut être symétrisée vis à vis des coordonnées d'espace \vec{r}_i , levant la dépendance avec le choix de l'origine des équations constitutives obtenues. Le calcul est détaillé dans l'annexe C et conduit à

$$\delta_{mol} = \frac{1}{2} \sum_{i,j,k} \frac{g_k}{30\alpha_k^2} \cdot \left[\mathbf{B}_{ik}^{(0)} \right]_{\alpha\beta} \left[\mathbf{B}_{kj}^{(0)} \right]_{\gamma\delta} (\vec{r}_{ij})_\epsilon \left(2[\epsilon]_{\beta\gamma\epsilon} [\delta]_{\alpha\delta} - \right. \\ \left. [\epsilon]_{\gamma\delta\epsilon} [\delta]_{\alpha\beta} - [\epsilon]_{\alpha\beta\epsilon} [\delta]_{\gamma\delta} + [\epsilon]_{\beta\delta\epsilon} [\delta]_{\alpha\gamma} + [\epsilon]_{\alpha\gamma\epsilon} [\delta]_{\beta\delta} \right).$$

(I.112)

Cette symétrisation sera utilisée au paragraphe C.1.b pour démontrer que le principe de conservation de l'énergie est vérifié par l'extension du modèle d'interaction dipolaire présentée ici.

B.2.b Dipôle magnétique induit.

La prise en compte de la perturbation du tenseur relais $[\mathbf{B}_{ij}]$ par le champ magnétique ajoute une contribution au dipôle magnétique $\delta\vec{\mathbf{m}}_{\mathbf{i}}$ qui vaut, d'après les formules (I.54) et (I.100) :

$$(\delta\vec{\mathbf{m}}_{\mathbf{i}})_l = \frac{i}{2} \varepsilon_0 \sum_{k,j=1}^n \frac{g_k}{\alpha_k^2} [\epsilon]_{lpq} (\vec{r}_i)_p \left[\mathbf{B}_{ik}^{(0)} \right]_{qt} [\epsilon]_{tuv} \vec{\mathbf{H}}_v^s \left[\mathbf{B}_{kj}^{(0)} \right]_{us} (\dot{\vec{\mathbf{E}}}_0)_s.$$

(I.113)

La formule de moyennage démontrée dans l'annexe C (C.88) donne

$$\delta\vec{\mathbf{m}}_{mol} = \frac{i}{2} \varepsilon_0 \sigma_{mol} \dot{\vec{\mathbf{E}}} \wedge \vec{\mathbf{H}}^s$$

(I.114)

$$\text{avec } \sigma_{mol} = \sum_{i,j,k} \sigma_{ijk} \quad (\text{I.115})$$

$$\text{et } \sigma_{ijk} = 2x'_1 - 2x'_8 + x'_2 - x'_4 + 2x'_3 - 2x'_5 - x'_9 + x'_{10}. \quad (\text{I.116})$$

Dans la formule [I.116](#), les x'_i sont définis comme dans le tableau [1](#) en remplaçant $(\vec{\mathbf{r}}_j)_\epsilon$ par $(\vec{\mathbf{r}}_i)_\epsilon$.

B.2.c Moment quadrupolaire électrique induit.

La prise en compte de la perturbation du tenseur relais $[\mathbf{B}_{ij}]$ par le champ magnétique ajoute une contribution au quadrupole électrique $[\delta\Theta_{mol}]_{pq}$ qui vaut, d'après les formules [I.60](#) et [I.100](#) :

$$\begin{aligned} [\delta\Theta_{mol}]_{pq} = & \frac{i}{2}\varepsilon_0 \left[3(\vec{\mathbf{r}}_i)_p \sum_{j,k=1}^n \frac{g_k}{\alpha_k^2} [\mathbf{B}_{ik}^{(0)}]_{qt} [\epsilon]_{tuv} \vec{\mathbf{H}}_v^s [\mathbf{B}_{kj}^{(0)}]_{us} (\vec{\mathbf{E}}_j)_s \right. \\ & + 3(\vec{\mathbf{r}}_i)_q \sum_{j,k=1}^n \frac{g_k}{\alpha_k^2} [\mathbf{B}_{ik}^{(0)}]_{pt} [\epsilon]_{tuv} \vec{\mathbf{H}}_v^s [\mathbf{B}_{kj}^{(0)}]_{us} (\vec{\mathbf{E}}_j)_s \\ & \left. - 2(\vec{\mathbf{r}}_i)_u \sum_{j,k=1}^n \frac{g_k}{\alpha_k^2} [\mathbf{B}_{ik}^{(0)}]_{ut} [\epsilon]_{twv} \vec{\mathbf{H}}_v^s [\mathbf{B}_{kj}^{(0)}]_{ws} (\vec{\mathbf{E}}_j)_s [\delta]_{pq} \right]. \end{aligned} \quad (\text{I.117})$$

Les formules de moyennage de l'annexe [C](#) conduisent à :

$$\langle [\delta\Theta_{mol}] \rangle_{pq} = \varepsilon_0 \rho_{mol} (H_q^s E_p + H_p^s E_q) + \rho^{(1)} \vec{\mathbf{H}}^s \cdot \vec{\mathbf{E}}. \quad (\text{I.118})$$

$$\text{avec } \rho_{mol} = \sum_{i,j,k} \rho_{ijk} \quad (\text{I.119})$$

$$\begin{aligned} \text{et } \rho_{ijk} = & \frac{i}{2} 3 \left[(2x'_1 + x'_3 - x'_4 - x'_5 + x'_2) + (-x'_3 + x'_5 + 2x'_8 + x'_9 - x'_{10}) \right] \\ & = \frac{3i}{2} (2x'_1 + x'_2 - x'_4 + 2x'_8 + x'_9 - x'_{10}). \end{aligned} \quad (\text{I.120})$$

En toute rigueur, la résolution de l'équation d'onde tenant compte de $\vec{\mathbf{H}}^s \cdot \vec{\mathbf{E}}$ donne une composante longitudinale au déplacement électrique $\vec{\mathbf{D}}$. Expérimentalement cependant, celle-ci est négligeable [\[35\]](#) et l'on peut négliger le deuxième terme de l'équation [I.118](#). Notons qu'à la différence de l'activité

optique, ici le terme quadrupolaire n'est pas nul, même après moyennage isotrope.

Il est possible de déduire des expressions établies ci-dessus, des expressions symétrisées pour σ_{mol} et ρ_{mol} . Elles ne sont pas présentées ici car elles n'interviennent pas directement dans la suite du calcul (*cf.* équation (I.143)).

B.3 Différence d'indice magnétochiral

Comme rappelé sur la figure 4, la quantité qui sera expérimentalement observable sera la différence d'indice magnétochiral. Sa valeur prévue par l'extension du modèle d'interaction dipôle-dipôle est calculée dans ce paragraphe. L'extension du modèle d'interaction dipolaire a permis d'établir les équations constitutives suivantes pour un milieu chiral isotrope soumis à un champ magnétique ((I.111), (I.114), (I.118)) :

$$\begin{aligned}\vec{\mu}_{mol} &= \varepsilon_0 \alpha_{mol} \vec{\mathbf{E}} - \varepsilon_0 \beta_{mol} \text{rot } \vec{\mathbf{E}} + i \varepsilon_0 \gamma_{mol} \vec{\mathbf{H}}^s \wedge \vec{\mathbf{E}} - \varepsilon_0 \delta_{mol} (\vec{\mathbf{H}}^s \cdot \vec{\mathbf{k}}) \vec{\mathbf{E}} \\ \vec{\mathbf{m}}_{mol} &= -\varepsilon_0 \beta_{mol} \dot{\vec{\mathbf{E}}} + \frac{i}{2} \varepsilon_0 \sigma_{mol} \dot{\vec{\mathbf{E}}} \wedge \vec{\mathbf{H}}^s \\ [\Theta_{mol}]_{pq} &= \varepsilon_0 \rho_{mol} (H_q^s E_p + H_p^s E_q).\end{aligned}$$

(I.121)

Afin de déterminer les modes propres de ce milieu et les indices associés, il faut résoudre l'équation d'onde (I.13) :

$$\begin{aligned}n^2 \vec{\mathbf{E}} - \mu_0 c^2 \vec{\mathbf{D}}' &= 0 \\ \text{avec } \vec{\mathbf{D}}' &= \varepsilon_0 \vec{\mathbf{E}} + \vec{\mathbf{P}} - \frac{1}{3} \vec{\nabla} \cdot [\mathbf{Q}] - \frac{1}{c} \vec{\mathbf{n}} \wedge \vec{\mathbf{M}},\end{aligned}$$

en utilisant le système (I.121).

Les quantités macroscopiques $\vec{\mathbf{P}}$, $\vec{\mathbf{M}}$ et $[\mathbf{Q}]$ sont reliées aux multipôles

moléculaires correspondants par

$$\vec{\mathbf{P}} = N\vec{\mu} \quad (\text{I.122a})$$

$$\vec{\mathbf{M}} = N\vec{\mathbf{m}} \quad (\text{I.122b})$$

$$[\mathbf{Q}] = N [\mathbf{\Theta}] . \quad (\text{I.122c})$$

où N est la densité volumique de molécules. Le vecteur déplacement électrique auxiliaire $\vec{\mathbf{D}}'$, donné par (I.12) est calculé à partir de (I.121) :

– Terme issu du quadripôle électrique :

$$\begin{aligned} \nabla_\beta Q_{\alpha\beta} &= N\varepsilon_0\rho_{mol}\frac{\mathbf{i}\omega}{c}n_\beta(H_\alpha^s E_\beta + H_\beta^s E_\alpha) \\ &= \varepsilon_0 N\rho_{mol}\frac{\mathbf{i}\omega}{c}\left(\vec{\mathbf{H}}^s \cdot \vec{\mathbf{n}}\right)E_\alpha. \end{aligned} \quad (\text{I.123})$$

– Terme issu du dipôle magnétique :

$$\begin{aligned} (\vec{\mathbf{n}} \wedge \vec{\mathbf{M}})_\alpha &= \epsilon_{\alpha\beta\gamma}n_\beta M_\gamma \quad (\text{I.124}) \\ &= \varepsilon_0\mathbf{i}\omega N\beta_{mol}\epsilon_{\alpha\beta\gamma}n_\beta E_\gamma + \varepsilon_0\frac{N\sigma_{mol}}{2}\omega\epsilon_{\alpha\beta\gamma}n_\beta\epsilon_{\gamma\delta\varepsilon}E_\delta H_\varepsilon^s \\ &= \varepsilon_0\mathbf{i}\omega N\beta_{mol}\epsilon_{\alpha\beta\gamma}n_\beta E_\gamma + \varepsilon_0\frac{N\sigma_{mol}}{2}\omega(\delta_{\alpha\delta}\delta_{\beta\varepsilon} - \delta_{\alpha\varepsilon}\delta_{\beta\delta})n_\beta E_\delta H_\varepsilon^s \\ &= \varepsilon_0\mathbf{i}\omega N\beta_{mol}\epsilon_{\alpha\beta\gamma}n_\beta E_\gamma + \varepsilon_0\frac{N\sigma_{mol}}{2}\omega\left(\vec{\mathbf{H}}^s \cdot \vec{\mathbf{n}}\right)E_\alpha. \end{aligned} \quad (\text{I.125})$$

On a alors

$$\begin{aligned} D'_\alpha &= \varepsilon_0(1 + N\alpha_{mol})E_\alpha - 2\varepsilon_0\mathbf{i}\frac{\omega}{c}N\beta_{mol}\epsilon_{\alpha\beta\gamma}n_\beta E_\gamma + \varepsilon_0\mathbf{i}N\gamma_{mol}\epsilon_{\alpha\beta\gamma}H_\beta E_\gamma \\ &\quad + \varepsilon_0 N\frac{\omega}{c}\left(-\delta_{mol} - \mathbf{i}\frac{\rho_{mol}}{3} - \frac{\sigma_{mol}}{2}\right)\left(\vec{\mathbf{H}}^s \cdot \vec{\mathbf{n}}\right)E_\alpha. \end{aligned} \quad (\text{I.126})$$

En prenant un repère orthonormé $(\vec{\mathbf{e}}_x, \vec{\mathbf{e}}_y, \vec{\mathbf{e}}_z)$ avec $\vec{\mathbf{e}}_z$ parallèle à $\vec{\mathbf{n}}$, l'amplitude du champ électrique $\vec{\mathbf{E}}^{(0)}$ s'écrit

$$\vec{\mathbf{E}} = \begin{pmatrix} E_1 \\ E_2 \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (\text{I.127})$$

Avec l'équation (I.126), l'équation d'onde est équivalente au système suivant :

$$\begin{cases} (1 + N\alpha_{mol} - N\delta'_{mol}H_3n - n^2) E_1 + i N (\beta'_{mol}n - \gamma_{mol}H_3) E_2 = 0 \\ -i N (\beta'_{mol}n - \gamma_{mol}H_3) E_1 + (1 + N\alpha_{mol} - N\delta'_{mol}H_3n - n^2) E_2 = 0 \end{cases} \quad (I.128)$$

$$\text{avec } \begin{cases} \beta'_{mol} = 2\beta_{mol} \frac{\omega}{c} \\ \delta'_{mol} = \frac{\omega}{c} \left(\delta_{mol} + i \frac{\rho_{mol}}{3} + \frac{\sigma_{mol}}{2} \right). \end{cases} \quad (I.129)$$

Ce système n'a de solutions non nulles que si son déterminant s'annule, soit

$$\begin{cases} n^2 + N (\beta'_{mol} + \delta'_{mol}H_3) n - (1 + N\alpha_{mol} + N\gamma_{mol}H_3) = 0 \\ \text{ou} \\ n^2 + N (-\beta'_{mol} + \delta'_{mol}H_3) n - (1 + N\alpha_{mol} - N\gamma_{mol}H_3) = 0. \end{cases} \quad (I.130)$$

Les solutions positives $n_{g/d}$ des deux équations I.130 s'écrivent, compte tenu de $1 + N\alpha_{mol} \gg N^2\beta_{mol}^2$, $N\gamma_{mol}H_3$, $N^2\delta_{mol}^2H_3^2$

$$n_{g/d} = n_0 \pm \frac{N\gamma_{mol}H_3}{2n_0} \mp \frac{N\beta'_{mol}}{2} - \frac{N\delta'_{mol}H_3}{2} \quad (I.131)$$

où l'indice isotrope n_0 vaut $\sqrt{1 + N\alpha_{mol}}$. L'expression de l'indice (I.81) obtenue par Baranova et Zel'dovich est retrouvée.

On vérifie que les deux états propres correspondant à ces valeurs de l'indice sont bien les ondes polarisées circulairement gauche pour l'indice n_g et circulairement droite pour l'indice n_d . On retrouve la biréfringence circulaire responsable de l'activité optique donnée par β'_{mol} qu'avait déjà calculée Appelquist (I.19). Il s'y ajoute une biréfringence circulaire magnétique identifiée à l'effet Faraday, et un effet d'indice scalaire dû à l'interaction magnétochirale.

Pour l'effet **Faraday**, en tenant compte de façon approchée du champ local par l'insertion du facteur de Lorentz $(n^2 + 2)/3$ [84, 51], la rotation de polarisation ϕ_{ef} d'une onde polarisée linéairement s'écrit (*cf.* équation

tion (I.6))

$$\phi_{ef} = \frac{\pi \ell}{\lambda_0} \cdot \frac{n^2 + 2}{3n} \cdot N \gamma_{mol} H_3. \quad (\text{I.132})$$

On définit alors la rotation Faraday spécifique :

$$[\phi_{ef}] = \frac{18 \cdot 10^6}{\lambda_0} \cdot \frac{n^2 + 2}{3n} \cdot \frac{\mathcal{N}_0}{M} \gamma_{mol} \quad (^\circ / dm / (g/cm^3) / T). \quad (\text{I.133})$$

λ_0 est exprimée en mètres, γ_{mol} en m^3/T , M est la masse molaire exprimée en grammes par mole et \mathcal{N}_0 est le nombre d'Avogadro exprimé en mol^{-1} .

L'**indice magnétochiral** $n_{m\chi}$ est défini par

$$n_{m\chi} = n(H) - n(H = 0) \quad (\text{I.134})$$

Il vaut, en utilisant (I.129) et (I.131) et en multipliant par le facteur de Lorentz rendant compte du champ local

$$n_{m\chi} = -\frac{n^2 + 2}{3} \cdot N \frac{\delta'_{mol}}{2} H_3 \quad (\text{I.135})$$

$$= -\frac{2\pi}{\lambda_0} \cdot \frac{n^2 + 2}{3} \cdot N \left(\delta_{mol} + i \frac{\rho_{mol}}{3} + \frac{\sigma_{mol}}{2} \right) H_3. \quad (\text{I.136})$$

Comme pour l'activité optique, on définit l'**indice magnétochiral spécifique** $[n_{m\chi}]$ par

$$n_{m\chi} = [n_{m\chi}] \cdot \rho \cdot H_3 \quad (\text{I.137})$$

où $\rho = NM/\mathcal{N}_0 \cdot 10^{-6}$ est la concentration en molécules chirales exprimée en gramme par cm^3 . On a alors

$$[n_{m\chi}] = -\frac{2\pi \cdot 10^6}{\lambda_0} \cdot \frac{n^2 + 2}{3} \cdot \frac{\mathcal{N}_0}{M} \cdot \left(\delta_{mol} + i \frac{\rho_{mol}}{3} + \frac{\sigma_{mol}}{2} \right) \quad (/ (g/cm^3) / T) \quad (\text{I.138})$$

avec δ_{mol} exprimé en m^4/T et les autres grandeurs ayant les mêmes unités que pour l'effet Faraday (I.133).

Remarquons que les équations définissant ρ_{mol} (I.120) et σ_{mol} (I.116)

donnent

$$\frac{i}{3}\rho_{mol} + \frac{1}{2}\sigma_{mol} = x'_3 - x'_5 - 2x'_8 - x'_9 + x'_{10}. \quad (\text{I.139})$$

Les formules de symétrisation présentées dans l'annexe C montrent que

$$\begin{cases} x'_3 + x'_{10} &= -(x_3 + x_{10}) \\ x'_9 + x'_5 &= -(x_9 + x_5) \\ x'_8 &= -x_8. \end{cases} \quad (\text{I.140})$$

La formule I.139 se réécrit donc :

$$\frac{1}{2}\sigma_{mol} + \frac{i}{3}\rho_{mol} = -x_3 + x_5 + 2x_8 + x_9 - x_{10} = \delta_{mol}. \quad (\text{I.141})$$

On en déduit (I.129)

$$\delta'_{mol} = 2\frac{\omega}{c}\delta_{mol} \quad (\text{I.142})$$

et

$$[n_{m\chi}] = -\frac{4\pi \cdot 10^6}{\lambda_0} \cdot \frac{n^2 + 2}{3} \cdot \frac{\mathcal{N}_0}{M} \cdot \delta_{mol} \quad (/ (g/cm^3) / T) \quad (\text{I.143})$$

Cette formule constitue le résultat principal du modèle présenté. Elle donne l'indice magnétochiral d'un milieu en fonction de la constante moléculaire δ_{mol} , de la masse moléculaire et de la longueur d'onde. Notons que la constante δ_{mol} de la molécule est entièrement déterminée par la seule connaissance des positions de ses groupes, de leurs polarisabilités et de leurs constantes gyrotropiques (*cf.* équation (I.112)).

Remarquons par ailleurs, que la résolution de l'équation d'onde, bien que tenant compte des effets du second ordre (la magnétochiralité), ne fait pas apparaître de termes proportionnels au produit des effets du premier ordre (l'effet Faraday et l'activité optique), soit de terme du type $\gamma_{mol} \cdot \beta_{mol}$. C'est un résultat qui a également été obtenu par Baranova et Zel'dovich [35] qui nomment ce type de termes, des *termes cascades*.

Pour terminer, nous vérifions que l'expression (I.143), donnant l'indice magnétochiral, change de signe avec la chiralité du composé. En effet, changer la chiralité du composé revient à échanger toutes les positions atomiques par leurs opposées. Or, $\left[\mathbf{B}_{ij}^{(0)}\right]$ ne dépend que de produits du type $x^2, xy, xz \dots$ (cf équations (I.39) et (I.33)); il est donc invariant quand on change la chiralité. On vérifie alors, sur la formule (I.112), que δ_{mol} , et donc également $[\delta n_{m\chi}]$, changent de signe avec la chiralité de la molécule, et s'annulent donc pour une molécule achirale. Ceci est en accord avec les propriétés de symétrie de l'effet magnétochiral prévues par les autres modèles de Barron et Zel'dovich.

C. Comparaison des résultats de l'extension du modèle d'interaction dipolaire à ceux des modèles précédents

Les expressions des multipôles induits établies au paragraphe précédent ont été obtenues par une méthode indépendante de celles utilisées pour établir les expressions correspondantes par les modèles macroscopique et quantique rappelés au paragraphe A.. Nous nous proposons cependant ici d'établir des liens entre ces modèles. Ceci nous permettra de les comparer et de préciser leurs limites respectives.

C.1 Comparaison aux théories macroscopiques

C.1.a Modèle phénoménologique de Baranova et Zel'dovich

Rappelons que l'expression de l'indice donnée par Baranova et Zel'dovich s'écrit (*cf.* équation (I.81))

$$n_{g/d}(\omega, \vec{\mathbf{H}}^{stat.}) = n_0(\omega) \mp \frac{a_2}{2n_0} H^{stat.} \mp a_3 \frac{\omega}{2c} + \frac{\omega}{2c} a_{16} H^{stat.}$$

L'indice du milieu donné par le modèle d'interaction dipolaire (I.131) s'écrit quant à lui, compte tenu des équations (I.142) et (I.129)

$$n_{g/d} = \sqrt{1 + N\alpha_{mol}} \pm \frac{N\gamma_{mol}}{2n_0} H^{stat.} \mp N\beta_{mol} \frac{\omega}{c} - N\delta_{mol} \frac{\omega}{c} H^{stat.} \quad (\text{I.144})$$

L'identification de ces termes donne

$$\begin{cases} n_0 \simeq 1 + \frac{N\alpha_{mol}}{2} \\ a_2 = -N\gamma_{mol} \\ a_3 = 2N\beta_{mol} \\ a_{16} = -2N\delta_{mol}. \end{cases} \quad (\text{I.145})$$

Rappelons que a_2 , terme d'effet Faraday, est proportionnel à la dispersion de l'indice et a_{16} , terme de magnétochiralité, est proportionnel à la dispersion de l'activité optique (a_3) ; le coefficient de proportionnalité valant dans

les deux cas $|e|/2m$ (I.83). Pour que les deux modèles soient cohérents, il faut donc, compte tenu de $n_0 \simeq 1$,

$$\begin{cases} \gamma_{mol} \simeq -\frac{|e|}{2m} \frac{\partial \alpha_{mol}}{\partial \omega} \\ \delta_{mol} \simeq -\frac{|e|}{2m} \frac{\partial \beta_{mol}}{\partial \omega}. \end{cases} \quad (\text{I.146})$$

Nous proposons, moyennant les approximations que nous détaillons ci-dessous, de démontrer cette propriété.

γ_{mol} et δ_{mol} sont définies par les sommes triples sur i, j, k de γ_{ijk} et δ_{ijk} ((I.104), (I.105), (I.108) et (I.109)). Nous les approximations dans ce paragraphe par les sommes doubles restreintes aux termes $i=k$, ce qui revient à supposer les termes d'interaction petits devant le champ de l'onde. En utilisant l'expression approchée $[\mathbf{B}_{ii}^{(0)}] \simeq \alpha_i [\boldsymbol{\delta}]$, obtenue en considérant des interactions faibles devant les polarisabilités atomiques propres, on obtient

$$\begin{cases} \gamma_{mol} \simeq \sum_{i,j,k=i} \gamma_{ijk} = \sum_{i,j} -\frac{g_i}{3\alpha_i} [\mathbf{B}_{ij}^{(0)}]_{\alpha\alpha} \\ \delta_{mol} \simeq \sum_{i,j,k=i} \delta_{ijk} = \sum_{i,j} -\frac{g_i}{6\alpha_i} [\mathbf{B}_{ij}^{(0)}]_{\alpha\beta} (\vec{\mathbf{r}}_j)_\gamma \cdot [\boldsymbol{\epsilon}]_{\alpha\beta\gamma}. \end{cases} \quad (\text{I.147})$$

L'expression de g obtenue par le modèle de l'électron élastiquement lié (I.98) donne

$$\begin{cases} \gamma_{mol} = \sum_{i,j} \frac{\varepsilon_0 \omega \alpha_i}{3e} [\mathbf{B}_{ij}^{(0)}]_{\alpha\alpha} \\ \delta_{mol} = \sum_{i,j} \frac{\varepsilon_0 \omega \alpha_i}{6e} [\mathbf{B}_{ij}^{(0)}]_{\alpha\beta} (\vec{\mathbf{r}}_j)_\gamma \cdot [\boldsymbol{\epsilon}]_{\alpha\beta\gamma}. \end{cases} \quad (\text{I.148})$$

En utilisant une démonstration due à Applequist [44], cette expression est transformée en exprimant $[\mathbf{B}_{ij}^{(0)}]$ dans une base qui s'identifie, en première approximation, aux modes de résonance de la molécule. La polarisabilité $[\alpha_i]$ associée au groupe i et déduite du modèle de l'électron

élastiquement lié (I.98), vaut

$$[\alpha_i] = \frac{e^2/\varepsilon_0 m}{\omega_i^2 - \omega^2} [\delta] \quad (\text{I.149})$$

où ω_i est la fréquence propre du groupe i . Compte tenu de $[\mathbf{A}_{ii}] = [\alpha_i]^{-1}$ et en remarquant que les $[\mathbf{T}_{ij}]$ ne dépendent pas de ω , on obtient alors

$$[\mathbf{A}] = [\mathbf{A}^0] - \omega^2 [\mathbf{C}]$$

où $[\mathbf{A}^0]$ est le tenseur $[\mathbf{A}]$ à fréquence nulle et $[\mathbf{C}]$ un tenseur diagonal par blocs indépendant de ω . Applequist a montré qu'en diagonalisant $[\mathbf{A}]$ par la méthode de diagonalisation simultanée de $[\mathbf{A}^0]$ et $[\mathbf{C}]$, on obtient un ensemble de fréquences propres $\{\omega_p\}$ associées à un ensemble de vecteurs $\{\vec{\mathbf{t}}_p\}$ tels que

$$[\mathbf{A}(\omega_p)] \vec{\mathbf{t}}_p = [\mathbf{A}^0] \vec{\mathbf{t}}_p - \omega_p^2 [\mathbf{C}] \vec{\mathbf{t}}_p = 0.$$

Ces fréquences propres s'identifient, à un niveau élémentaire, aux fréquences d'absorption de la molécule²⁰. On montre alors que le tenseur relais $[\mathbf{B}]$ s'exprime dans cette base (équation 63 de la référence [44])

$$[\mathbf{B}_{ij}^{(0)}] = \sum_{p=1}^{3n} \frac{[\mathbf{b}_{ij,p}^{(0)}]}{\omega_p^2 - \omega^2} \quad (\text{I.150})$$

où les $[\mathbf{b}_{ij,p}^{(0)}]$ sont des tenseurs 3×3 indépendants de ω et dépendant seulement des vecteurs propres $\vec{\mathbf{t}}_p$. Les constantes α_{mol} et β_{mol} décrivant respectivement la polarisabilité et l'activité optique s'écrivent, à partir des

²⁰Ce spectre d'absorption a cependant peu de chance de reproduire l'ensemble du spectre expérimental de la molécule. En effet, la formule de dispersion (I.149) n'est généralement valable que sur une plage limitée de fréquences.

équations (I.63) et (I.64)

$$\begin{cases} \alpha_{mol} = \frac{1}{3} \sum_{i,j=1}^n \sum_{p=1}^{3n} \frac{[\mathbf{b}_{ij,p}^{(0)}]_{\alpha\alpha}}{\omega_p^2 - \omega^2} \\ \beta_{mol} = \frac{1}{6} \sum_{i,j=1}^n \sum_{p=1}^{3n} \frac{[\mathbf{b}_{ij,p}^{(0)}]_{\alpha\beta} (\vec{\mathbf{r}}_j)_\gamma}{\omega_p^2 - \omega^2} [\epsilon]_{\alpha\beta\gamma} \end{cases} \quad (\text{I.151})$$

On en déduit immédiatement

$$\begin{cases} \frac{\partial \alpha_{mol}}{\partial \omega} = \frac{1}{3} \sum_{i,j=1}^n \sum_{p=1}^{3n} \frac{[\mathbf{b}_{ij,p}^{(0)}]_{\alpha\alpha}}{(\omega_p^2 - \omega^2)^2} \cdot 2\omega. \\ \frac{\partial \beta_{mol}}{\partial \omega} = \frac{1}{6} \sum_{i,j=1}^n \sum_{p=1}^{3n} \frac{[\mathbf{b}_{ij,p}^{(0)}]_{\alpha\beta} (\vec{\mathbf{r}}_j)_\gamma}{(\omega_p^2 - \omega^2)^2} [\epsilon]_{\alpha\beta\gamma} \cdot 2\omega. \end{cases} \quad (\text{I.152})$$

Par ailleurs, les constantes γ_{mol} et δ_{mol} décrivant l'effet Faraday et la magnétochiralité se récrivent ((I.148), (I.149) et (I.150))

$$\begin{cases} \gamma_{mol} = \frac{\omega \varepsilon_0}{3e} \cdot \frac{e^2}{\varepsilon_0 m} \cdot \sum_{i,j} \frac{1}{\omega_i^2 - \omega^2} \sum_{p=1}^{3n} \frac{[\mathbf{b}_{ij,p}^{(0)}]_{\alpha\alpha}}{\omega_p^2 - \omega^2} \\ \delta_{mol} = \frac{\omega \varepsilon_0}{6e} \cdot \frac{e^2}{\varepsilon_0 m} \cdot \sum_{i,j} \frac{1}{\omega_i^2 - \omega^2} \sum_{p=1}^{3n} \frac{[\mathbf{b}_{ij,p}^{(0)}]_{\alpha\beta} (\vec{\mathbf{r}}_j)_\gamma}{\omega_p^2 - \omega^2} [\epsilon]_{\alpha\beta\gamma} \end{cases} \quad (\text{I.153})$$

On suppose que toutes les fréquences d'absorption de la molécule sont regroupées dans la zone ultra-violette du spectre et ont une fréquence moyenne ω_0 , très éloignée de la fréquence de l'onde lumineuse. On peut donc approximer $\omega_p^2 - \omega^2$ et $\omega_i^2 - \omega^2$ par $\omega_0^2 - \omega^2$. Les équations (I.152) deviennent alors

$$\begin{cases} \frac{\partial \alpha_{mol}}{\partial \omega} = \frac{2\omega}{3(\omega_0^2 - \omega^2)^2} \cdot \sum_{i,j=1}^n \sum_{p=1}^{3n} [\mathbf{b}_{ij,p}^{(0)}]_{\alpha\alpha} \\ \frac{\partial \beta_{mol}}{\partial \omega} = \frac{\omega}{3(\omega_0^2 - \omega^2)^2} \sum_{i,j=1}^n \sum_{p=1}^{3n} [\mathbf{b}_{ij,p}^{(0)}]_{\alpha\beta} (\vec{\mathbf{r}}_j)_\gamma [\epsilon]_{\alpha\beta\gamma} \end{cases} \quad (\text{I.154})$$

Quant aux expressions I.153, elles s'écrivent

$$\begin{cases} \gamma_{mol} = \frac{e}{3m} \cdot \frac{\omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2} \sum_{i,j=1}^n \sum_{p=1}^{3n} [\mathbf{b}_{ij,p}^{(0)}]_{\alpha\alpha} \\ \delta_{mol} = \frac{e}{6m} \cdot \frac{\omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2} \sum_{i,j=1}^n \sum_{p=1}^{3n} [\mathbf{b}_{ij,p}^{(0)}]_{\alpha\beta} (\vec{\mathbf{r}}_j)_\gamma [\epsilon]_{\alpha\beta\gamma} \end{cases} \quad (\text{I.155})$$

On a donc

$$\begin{cases} \gamma_{mol} = \frac{e}{2m} \frac{\partial \alpha_{mol}}{\partial \omega} \\ \delta_{mol} = \frac{e}{2m} \frac{\partial \beta_{mol}}{\partial \omega} \end{cases} \quad (\text{I.156})$$

Compte tenu des approximations détaillées au cours de ce calcul, on retrouve exactement les mêmes expressions pour l'effet Faraday et la magnétochiralité en fonction de la polarisabilité et de l'activité optique que celles du modèle phénoménologique de Baranova et Zel'dovich. Les résultats de Baranova et Zel'dovich sont retrouvés par notre modèle dans le cas particulier où

1. Les bandes d'absorptions sont très éloignées de la longueur d'onde d'étude.
2. On ne considère que des processus mettant en jeu deux unités ou atomes, négligeant les contributions données par l'interaction de trois unités ou atomes.

C.1.b Équations constitutives macroscopiques de Baranova et Zel'dovich et celles de Vrbancich et Barron

Baranova et Zel'dovich d'une part, Vrbancich et Barron d'autre part, ont établi indépendamment les systèmes d'équations constitutives vérifiés par les multipôles induits qui sont rappelées dans l'annexe D. Du modèle d'interaction dipolaire sortent les équations constitutives (I.121) qui

s'écrivent, en notation indicielle

$$\begin{cases} \mu_p &= \varepsilon_0 \alpha_{mol} E_p - \mathbf{i} \varepsilon_0 \frac{\omega}{c} \beta_{mol} \epsilon_{pli} n_l E_i + \mathbf{i} \varepsilon_0 \gamma_{mol} \epsilon_{psi} H_s E_i - \varepsilon_0 \frac{\omega}{c} \delta_{mol} H_i n_i E_p \\ m_p &= \mathbf{i} \varepsilon_0 \omega \beta_{mol}^{(m)} E_p + \frac{\omega \varepsilon_0}{2} \sigma_{mol} \epsilon_{pis} E_i H_s \\ \Theta_{pq} &= \varepsilon_0 \rho_{mol} (H_q E_p + H_p E_q). \end{cases} \quad (\text{I.157})$$

Les trois systèmes sont équivalents. Le tableau 2 donne les correspondances entre les constantes. Rappelons qu'à partir du principe de conservation de l'énergie, Baranova et Zel'dovich ont montré que (équation (D.6) de l'annexe C)

$$\beta_2^{(z,2)} = -\frac{1}{3} a_2^{(z,2)} + \rho^{(z,2)}.$$

Dans notre cas, elle équivaut à la relation

$$\frac{1}{2} \sigma_{mol} - \frac{1}{3\mathbf{i}} \rho_{mol} = \delta_{mol}.$$

C'est la relation (I.141) déjà démontrée. L'extension du modèle d'interaction dipolaire est donc en parfait accord avec les équations constitutives obtenues indépendamment par Barron et Vrbancich d'une part et Baranova et Zel'dovich d'autre part. La relation (I.141) montre qu'elle vérifie la conservation de l'énergie, ce qui constitue un contrôle des résultats obtenus.

C.2 Développement en modes normaux et comparaison à la théorie microscopique quantique

L'équation (I.40) à la base du modèle d'interaction dipolaire peut être traitée différemment, en diagonalisant le tenseur relais $[\mathbf{B}]$ sur une base propre, puis en l'exprimant en fonction des matrices de passage entre la base initiale et la base propre [44]. Cette décomposition, comme nous le verrons dans la deuxième partie de ce paragraphe, permet de comparer les expressions de l'indice magnétochiral obtenues par notre modèle aux expressions quantiques.

Soit $\{\vec{\mathbf{k}}_1, \vec{\mathbf{k}}_2, \dots, \vec{\mathbf{k}}_{3n}\}$ une base de vecteurs propres normés de $[\mathbf{B}]$ associés aux valeurs propres $\{d_1, d_2, \dots, d_{3n}\}$. Les vecteurs $\{\vec{\mathbf{k}}_p\}$ de dimension $3n$, sont appelés **modes normaux** et correspondent aux modes propres

modèle d'interaction dipolaire	modèle de Baranova et Zel'dovich	modèle de Barron et Vrbancich
α_{mol}	$\alpha^{(z,1)}$	$\alpha^{(b)}$
β_{mol}	$-\beta^{(z,1)}$	$\frac{g'^{(b)}}{\omega}$
γ_{mol}	$-\alpha^{(z,2)}$	$\alpha'^{(\omega)}_{(m,b)}$
δ_{mol}	$\beta_2^{(z,2)}$	$-\left(\frac{g^{(m,b)}}{\omega} + \frac{a_1'^{(m,b)}}{3}\right)$
$\beta_{mol}^{(m)}$	$\rho^{(z,1)}$	$\frac{g'^{(b)}}{\omega}$
σ_{mol}	$2\rho^{(z,2)}$	$-2\frac{g^{(m,b)}}{\omega}$
ρ_{mol}	$i a_2^{(z,2)}$	$i a_1'^{(\omega)}_{(m,b)}$

Tableau 2 - Tableau de correspondance des constantes entre les modèles macroscopiques et le modèle d'interaction dipolaire.

d'oscillation de la molécule. Applequist remarque que ces modes propres peuvent être qualifiés de «*virtuels*». En effet, ils ne seraient excités que s'il était possible expérimentalement de reproduire une distribution de champ sur la molécule proportionnelle à $\vec{\mathbf{k}}_n$ sur chaque unité. La molécule répondrait alors avec un dipôle électrique également proportionnel à $\vec{\mathbf{k}}_n$; d'où la dénomination «mode propre de la molécule». Cependant la forme de $\vec{\mathbf{k}}_n$ empêche en général de réaliser cette distribution particulière de champ, d'où la qualification de modes virtuels. Ils n'ont rien à voir avec les modes de résonance de la molécule associés à certaines fréquences d'excitation utilisés au paragraphe C.1.a [44].

Les modes normaux sont décomposés sous la forme de n vecteurs :

$$\vec{\mathbf{k}}_p \hat{=} \begin{pmatrix} \vec{\mathbf{s}}_{p,1} \\ \vec{\mathbf{s}}_{p,2} \\ \vdots \\ \vec{\mathbf{s}}_{p,n} \end{pmatrix} \quad (\text{I.158})$$

$\vec{\mathbf{s}}_{p,i}$ donne l'élongation du dipôle induit sur l'unité i quand c'est le mode p qui est excité. Lorsque ce mode est excité avec une amplitude a_p , le dipôle

électrique moléculaire s'écrit

$$\vec{\mu}_{mol,p} = \sum_i d_p \vec{s}_{p,i}. \quad (\text{I.159})$$

Au premier ordre, le dipôle magnétique moléculaire s'écrit (I.51)

$$\vec{m}_{mol,p} = \sum_i \frac{d_p}{2} \vec{r}_i \wedge \vec{s}_{p,i}. \quad (\text{I.160})$$

On définit des «multipôles propres» :

$$\begin{aligned} [\vec{\mu}]_p &= \sum_i \vec{s}_{p,i} \\ [\vec{m}]_p &= \sum_i \vec{r}_i \wedge \vec{s}_{p,i} \\ [\mathbf{Q}]_p &= \sum_i \left[3\vec{r}_i \vec{s}_{p,i} - (\vec{r}_i \cdot \vec{s}_{p,i}) [\delta] \right]. \end{aligned} \quad (\text{I.161})$$

On définit également le dipôle magnétique qui couple le mode propre p au mode propre q par

$$[\vec{m}]_{pq} = \sum_i \frac{g_i}{\alpha_i^2} \vec{s}_{p,i} \wedge \vec{s}_{q,i} \quad (\text{I.162})$$

En raison des propriétés de symétrie de $[\mathbf{B}]$, on a (*cf.* équation 49 de la référence [44])

$$[\mathbf{B}] = \sum_p d_p \vec{k}_p \vec{k}_p^t \quad (\text{I.163})$$

où \vec{k}_p^t est le vecteur ligne transposé du vecteur colonne \vec{k}_p . On en déduit

$$[\mathbf{B}_{ij}] = \sum_p d_p \vec{s}_{p,i} \vec{s}_{p,j}. \quad (\text{I.164})$$

La constante δ_{mol} de l'indice magnétochiral est donnée par les équations

tions (I.108) à (I.109) :

$$\begin{aligned} \delta_{mol} = \frac{1}{30} \sum_{i,j,k} \frac{g_k}{\alpha_k^2} & \left(2 [\epsilon]_{\beta\gamma\epsilon} [\delta]_{\alpha\delta} + [\epsilon]_{\beta\delta\epsilon} [\delta]_{\alpha\gamma} - [\epsilon]_{\gamma\delta\epsilon} [\delta]_{\alpha\beta} \right. \\ & \left. + [\epsilon]_{\alpha\gamma\epsilon} [\delta]_{\beta\delta} - [\epsilon]_{\alpha\beta\epsilon} [\delta]_{\gamma\delta} \right) \cdot \left[\mathbf{B}_{ik}^{(0)} \right]_{\alpha\beta} \left[\mathbf{B}_{kj}^{(0)} \right]_{\gamma\delta} (\vec{\mathbf{r}}_j)_\epsilon \quad (\text{I.165}) \end{aligned}$$

les tenseurs isotropes correspondant respectivement à x_8, x_9, x_{10}, x_5 et x_3 . Comme détaillé dans l'annexe C, l'utilisation de l'expression (I.164) des tenseurs $[\mathbf{B}_{ij}]$ permet de l'écrire sous la forme

$$\delta_{mol} = \frac{1}{30} \sum_{p,q} d_p d_q \left[[\vec{\mathbf{m}}]_p \cdot \left([\vec{\mathbf{m}}]_{pq} \wedge [\vec{\mu}]_q \right) + [\vec{\mathbf{m}}]_{pq} \cdot [\mathbf{Q}]_q \cdot [\vec{\mu}]_p \right] \quad (\text{I.166})$$

Par ailleurs, rappelons l'expression quantique établie par Baranova et Zel'dovich pour l'indice magnétochiral (I.90) :

$$\begin{aligned} \delta_{mol} \propto \sum_{j,k} & \left[f_1 \vec{\mathbf{m}}_{ij} \cdot [\vec{\mathbf{m}}_{jk} \wedge \vec{\mu}_{ki}] + f_2 \vec{\mathbf{m}}_{ij} \cdot [\vec{\mu}_{jk} \wedge \vec{\mathbf{m}}_{ki}] \right. \\ & + f_3 (\mu_p)_{ij} (m_q)_{jk} (Q_{pq})_{ki} + f_4 (\mu_p)_{ik} (Q_{pq})_{kj} (m_q)_{ji} - \\ & \left. f_4 (Q_{pq})_{ik} (\mu_p)_{kj} (m_q)_{ji} \right] \end{aligned}$$

L'expression obtenue par le modèle d'interaction dipolaire s'identifie aux premiers et troisième termes de cette expression quantique, c'est-à-dire aux termes faisant intervenir *un couplage entre niveaux excités via un dipôle magnétique*.

Bien entendu, la simple introduction d'une constante gyrotropique dans les polarisabilités intervenant dans le modèle de couplage dynamique ne permet pas de rendre compte de tous les termes, comme par exemple les contributions dues aux champ statiques [117]. Cependant, comme nous le verrons dans la partie expérimentale, ces expressions donnent un bon accord avec les mesures.

D. Interprétation de l'indice magnétochiral comme un effet croisé entre l'activité optique et l'effet Faraday

Bien que le principe du modèle qui a été présenté soit relativement simple, il conduit à des expressions assez compliquées. Pour tenter d'isoler plus simplement comment apparaissent les termes donnant en particulier l'indice magnétochiral, les équations de bases sont reprises dans le cas d'une molécule isolée et fixe dans l'espace, et ayant des distances inter-atomiques grandes devant les rayons atomiques, c'est-à-dire dans l'approximation de Born et Kuhn présentée au paragraphe C.1. L'équation (I.35), qui est à la base du modèle, s'écrit

$$\vec{\mu}_i = \varepsilon_0 [\alpha_i] \cdot \left(\vec{\mathbf{E}}_i + \sum_{j \neq i} [\mathbf{T}_{ij}] \cdot \vec{\mu}_j \right). \quad (\text{I.167})$$

Pour simplifier la discussion, on ne considère que deux unités, notées i et j , l'unité j ayant en plus un facteur gyrotropique nul. La prise en compte de tous les autres cas serait possible mais elle alourdit les expressions sans changer beaucoup l'interprétation proposée. Nous faisons de plus les approximations $[\mathbf{B}_{ii}] \simeq [\alpha_i]$ et $[\mathbf{B}_{ij}] \simeq [\alpha_i] [\mathbf{T}_{ij}] \varepsilon_0 [\alpha_j]$. En utilisant le développement $\vec{\mathbf{E}}_j = \vec{\mathbf{E}}_i + \mathbf{i} k z_{ij} \vec{\mathbf{E}}_i$ et l'expression I.167 pour $\vec{\mu}_j$, l'expression I.167 de $\vec{\mu}_i$ devient

$$\vec{\mu}_i \simeq \varepsilon_0 [\alpha_i] \cdot \left(\vec{\mathbf{E}}_i + \sum_{j \neq i} [\mathbf{T}_{ij}] \cdot \varepsilon_0 \alpha_j \vec{\mathbf{E}}_j \right) \quad (\text{I.168})$$

$$\simeq \varepsilon_0 [\alpha_i] \cdot \left(\vec{\mathbf{E}}_i + \sum_{j \neq i} [\mathbf{T}_{ij}] \cdot \varepsilon_0 \alpha_j \vec{\mathbf{E}}_i + \mathbf{i} \sum_{j \neq i} [\mathbf{T}_{ij}] \cdot \varepsilon_0 \alpha_j k z_{ij} \vec{\mathbf{E}}_i \right) \quad (\text{I.169})$$

De façon générale, à cause de la dispersion spatiale et des rayonnements des autres atomes, l'atome i est finalement soumis à un champ elliptique comprenant de nombreuses contributions. Pour simplifier, considérons un

champ total sur l'atome i qui s'écrit

$$\begin{pmatrix} E_x \\ i\delta E_y \\ 0 \end{pmatrix} \quad (\text{I.170})$$

Comme la polarisabilité de l'atome i contient un terme gyrotropique, le dipôle induit sur i est simplement donné par

$$\begin{aligned} \vec{\mu}_i &= \begin{pmatrix} \alpha_i & \mathbf{i} g_i H^s & 0 \\ -\mathbf{i} g_i H^s & \alpha_i & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_i \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} E_x \\ i\delta E_y \\ 0 \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} \alpha_i \\ -\mathbf{i} g_i H^s \\ 0 \end{pmatrix} E_x + \begin{pmatrix} -g_i H^s \\ \mathbf{i} \alpha_i \\ 0 \end{pmatrix} \delta E_y \end{aligned} \quad (\text{I.171})$$

Lorsque la dispersion spatiale n'est pas prise en compte, on montre que les termes proportionnels à δE_y s'annulent après moyennage isotrope. Il reste deux composantes au dipôle induit. D'une part, le terme $\alpha_i E_x \vec{\mathbf{e}}_x$ qui est colinéaire à $\vec{\mathbf{E}}_0$ et en phase avec ce champ : il rend compte de l'indice scalaire isotrope. D'autre part le terme $-\mathbf{i} g_i H^s E_x \vec{\mathbf{e}}_y$, c'est à dire une composante perpendiculaire à l'excitation et en quadrature avec elle : ce terme rend compte de la rotation Faraday.

À l'inverse, si l'on tient compte de la dispersion spatiale, les moyennes isotropes du second membre, proportionnelles à δE_y ne s'annulent plus. Deux nouvelles composantes perpendiculaires entre elles s'ajoutent au dipôle induit. Le terme $\mathbf{i} \alpha_i \delta E_y \vec{\mathbf{e}}_y$ en quadrature avec $\alpha_i E_x$, et perpendiculaire à $\vec{\mathbf{E}}_x$ est responsable de l'activité optique, c'est-à-dire de la deuxième rotation du plan de polarisation de l'onde. Le terme $g_i H^s \delta E_y \vec{\mathbf{e}}_x$, colinéaire à $\alpha_i E_x$ et en phase avec lui correspond à un terme d'indice qui s'ajoute à l'indice isotrope. Cette contribution est proportionnelle au produit d'un terme spécifique de l'effet Faraday ($g_i H^s$) et d'un terme spécifique de l'activité optique (δE_y). L'indice magnétochiral apparaît donc comme le résultat d'une interaction entre ces deux effets fondamentaux.

E. Applications numériques du modèle

Examinons succinctement quelques applications numériques du modèle concernant les molécules qui seront utilisées dans la partie expérimentale. L'ordre de grandeur des indices magnétochiraux du limonène et de la proline prévus par le modèle nous permettra d'apprécier la faisabilité de l'expérience correspondante. Des ajustements plus fins seront présentés dans la partie suivante.

Les conformations des molécules ont été obtenues par une méthode de minimisation d'énergie. Chaque atome a ensuite été considéré comme constituant une unité. Leurs polarisabilités ont été fixées aux valeurs déterminées par Applequist. Les facteurs gyrotropiques ont été pris égaux à la valeur donnée par le modèle de l'électron élastiquement lié (I.98). En faisant varier de moins de 10% ces paramètres, les activités optiques mesurées du limonène et de la proline ont été reproduites par le modèle à un facteur trois près, leurs effets Faraday à 50% près. Par comparaison à d'autres simulations de l'activité optique notamment, ces chiffres peuvent être considéré comme étant en accord convenable avec l'expérience. Le modèle prévoit alors que l'indice magnétochiral de ces composés devrait être dans la gamme des $10^{-10}/\text{T}$. Pour des champs de 0,1 T, accessibles simplement avec des aimants permanents, et pour des longueurs de cellule de 1 cm, cette différence d'indice induit une différence de chemin optique dans la gamme des $10^{-12} - 10^{-13}$ m. C'est une valeur qui, comme nous allons le voir, est accessible à l'interféromètre laser que nous allons développer.

Conclusion de la première partie

La synthèse concernant les modèles de l'activité optique présentée au chapitre 1 a permis de rappeler le rôle important joué par les modèles classiques du phénomène, non seulement pour son interprétation physique, mais surtout pour les applications numériques quand celles des modèles quantiques ne sont pas encore assez performantes. Cette synthèse a aussi donné l'occasion de présenter un formalisme du modèle classique d'interaction dipolaire bien adapté à une extension à la magnétochiralité.

Au chapitre 2, cette extension a été détaillée. Des expressions analytiques décrivant l'effet Faraday et l'indice magnétochiral d'une molécule dépendant seulement des positions, des polarisabilités et des facteurs gyrotropiques des atomes ont été trouvées. C'est le résultat que nous utiliserons dans la partie II pour modéliser l'indice magnétochiral de molécules dont nous aurons mesuré cet indice.

Par ailleurs, il a été montré que dans certains cas particuliers, ce modèle permet de retrouver l'approche phénoménologique macroscopique de Baranova et Zel'dovich, c'est-à-dire une expression de l'indice magnétochiral sous la forme du produit de la fréquence de Larmor par la dispersion de l'activité optique. Il a aussi été montré que les résultats présentent des analogies fortes avec ceux des modèles quantiques. Enfin, l'extension du modèle d'interaction dipolaire a permis de proposer une image physique de l'indice magnétochiral montrant qu'elle résulte de l'interaction entre des termes caractéristiques de l'activité optique et d'autres caractéristiques de l'effet Faraday.

Dans la partie suivante, nous allons nous attacher à confronter ces prévisions théoriques à des mesures.

Des développements du modèle sont envisageables. En particulier, la dépendance avec la longueur d'onde n'a pas été explorée. La partie en absorption de la magnétochiralité n'a pas non plus été abordée. Enfin, il pourrait être intéressant de proposer le même type de modèle pour les autres contributions à la magnétochiralité obtenues par la méthode quantique.

Deuxième partie

Mise en évidence expérimentale de l'indice magnétochiral dans un laser

Introduction de la deuxième partie

Pour obtenir un ordre de grandeur de l'indice magnétochiral, Baranova et Zel'dovich ont étendu la formule de Becquerel donnant la rotation Faraday (I.87). Cet ordre de grandeur est confirmé par le modèle d'interaction dipolaire présenté dans la partie précédente. Rappelons qu'ils obtiennent [35]

$$n_{m\chi}(\omega, \vec{H}^{stat}, \vec{k}) = \frac{|e|H^{stat}\lambda}{8\pi^2 m c \ell} \cdot \frac{\partial \lambda^2 \phi_{ao}}{\partial \lambda}. \quad (\text{II.1})$$

où ℓ est la longueur de l'échantillon. $n_{m\chi}$ se réexprime en fonction de $\Delta n_{ao} = \phi_{ao}/k\ell$, la différence d'indice entre les deux ondes polarisées circulairement gauche et droite due à l'activité optique. Loin des bandes d'absorption, la dispersion de l'activité optique peut être représentée par $\phi_{ao}(\lambda) = \phi_{ao}^{(0)}/(\lambda^2/\lambda_0^2 - 1)$. L'équation II.1 donne alors, pour un champ de 1 Tesla à $\lambda = 488\text{nm}$, et en prenant $\lambda_0 = 200\text{nm}$ (I.88)

$$n_{m\chi}(\omega, \vec{H}^{stat}, \vec{k}) \simeq 10^{-5} \Delta n_{ao}. \quad (\text{II.2})$$

Dans le cas de milieux chiraux à forte activité optique ($100^\circ/\text{dm}$), on obtient $n_{m\chi} \simeq 2 \cdot 10^{-11}$.

Pour mesurer des variations d'indice aussi petites, Baranova et Zel'dovich proposent d'utiliser un interféromètre à deux ondes passif (*cf.* figure 5.a) [35]. La première expérience destinée à mesurer l'indice magnétochiral n'a été réalisée que 20 ans plus tard par Kleindienst et Wagnière, en utilisant effectivement un interféromètre passif [46, 40]. Ce dispositif

expérimental, fonctionnant à 633 nm, est schématisé sur la figure 5.b. Les ondes contrapropageantes sont spatialement séparées. À la différence du dispositif schématisé sur la figure 5.a, leur dispositif permet *a priori* de compenser les effets du premier ordre, c'est-à-dire l'activité optique et l'effet Faraday. Pour cela, des lames demi-onde sont placés dans les deux bras de l'interféromètre pour rétablir la polarisation après réflexion sur les miroirs. Kleindienst et Wagnière mesurent alors des différences de phase en permutant le contenu des cellules et/ou en changeant le signe du champ magnétique. Ils en déduisent l'indice magnétochiral par des demi-sommes et des demi-différences, pour éliminer, dans la mesure du possible, d'éventuels effets systématique (en particulier ceux dus aux réflexions sur le coin de cube). Par exemple, dans le cas de la proline dans l'eau à 4 M, ils obtiennent $\Delta n_{m\chi} = 4,5 (\pm 0,6) \cdot 10^{-9} / T$. Or pour l'activité optique de la proline retenue par Kleindienst et Wagnière ($\phi_{ao} = 38^\circ/\text{dm}$) [40], la formule (II.2) donne $\Delta n_{m\chi} = 2 \cdot 10^{-11} / T$. Les valeurs expérimentales sont donc 220 fois plus grandes que l'estimation donnée par la formule (II.2). À notre connaissance, ce grand désaccord entre la théorie et l'expérience n'a pas été expliqué.

Pour les mesures d'indices non réciproques, c'est-à-dire d'indices qui, comme l'indice magnétochiral, changent de signe avec le sens de propagation de la lumière [118], les interféromètres passifs peuvent être avantageusement remplacés par des interféromètres actifs en anneau. Par exemple, ils sont utilisés quotidiennement pour mesurer la différence de chemin optique effective entre les deux sens de propagation due à l'effet Sagnac [119, 120], lorsque la cavité est en rotation sur un axe perpendiculaire à son plan. Dans ce cas, ils peuvent servir de senseurs inertiels et sont appelés *gyrolasers* [121]. Ces dispositifs sont très sensibles : actuellement, les gyrolasers les plus performants donnent la rotation terrestre avec une sensibilité meilleure que 25 parties par million sur plusieurs jours [122]. Dans notre laboratoire, des études concernant les gyrolasers ont été effectuées, à la fois pour des applications industrielles, en partenariat avec la société SAGEM [47, 123, 124], et pour explorer des aspects fondamentaux comme par exemple l'effet Sagnac inverse [125]. De plus, les lasers en anneau sont aussi très performants pour mesurer des effets magnéto-optiques non réciproques

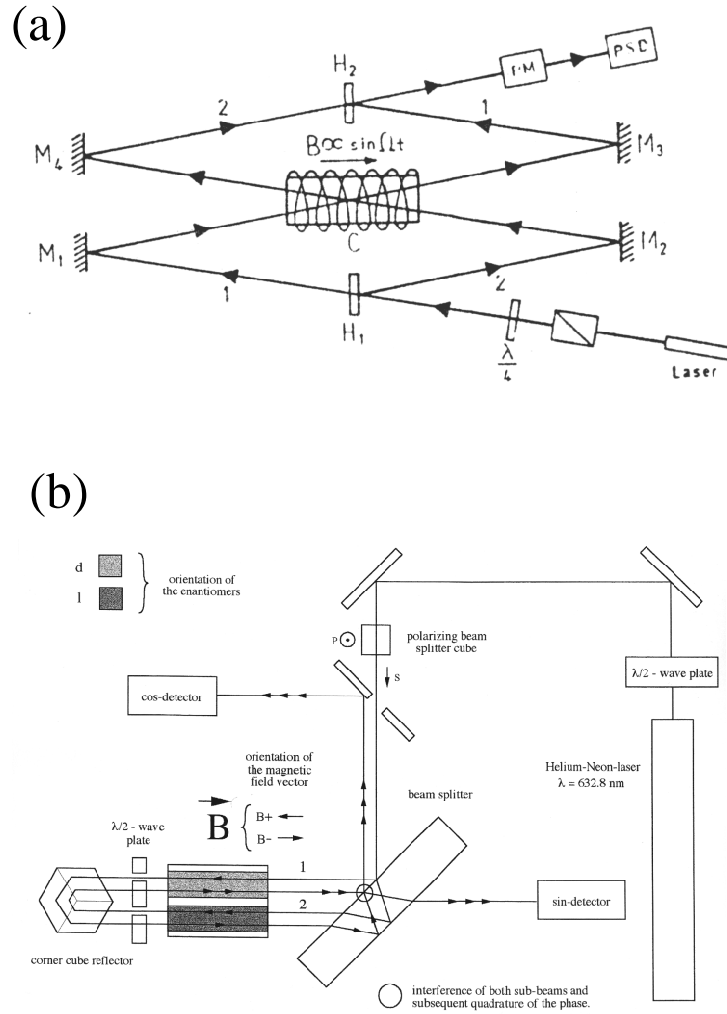


Figure 5 - (a) Premier dispositif proposé pour la mise en évidence de l'indice magnétochiral (par Baranova et Zel'dovich, extrait de la référence [35]). (b) Schéma de principe de l'interféromètre utilisé en 1998 pour la mesure de l'indice magnétochiral (par Kleindienst et Wagnière, extrait de la référence [46]).

comme par exemple l'effet Faraday et l'effet Kerr magnéto-optique [118]. De plus, il est aussi possible, moyennant l'insertion de dispositifs dispersifs dans la cavité, de sélectionner la longueur d'onde d'oscillation de ces lasers [126]. Le modèle spatial vectoriel développé au laboratoire [48] montre qu'on peut aussi choisir, au moyen de lames biréfringentes, l'état de polarisation de l'onde en différents points de la cavité de tels dispositifs [127]. Par ailleurs, des polarimètres résonnants très sensibles, destinés à des mesures d'activité optique de milieux chiraux liquides ou gazeux, ont déjà été développés au laboratoire [128, 129, 130, 131, 132]. Ici, nous nous proposons d'utiliser la grande sensibilité et la versatilité des interféromètres actifs pour mesurer la magnétochiralité et explorer sa dépendance avec des paramètres tels que la longueur d'onde ou la polarisation.

Le principe de fonctionnement de notre interféromètre actif est le suivant : Il est constitué d'un laser en anneau monomode bidirectionnel dans lequel est inséré un échantillon de longueur ℓ présentant un indice non réciproque (*cf.* figure 6). $n_0 - n_{nr}$ et $n_0 + n_{nr}$ sont respectivement les composantes scalaires des indices vus par les ondes se propageant dans le sens horaire (onde *cw*) et antihoraire (onde *ccw*). La différence d'indice associée aux sens *cw* et *ccw* se traduit par une différence entre les fréquences ν_{cw} et ν_{ccw} des deux ondes. La condition de résonance donnée par le modèle scalaire du laser impose alors, en supposant que les deux ondes oscillent sur le même mode longitudinal d'ordre q

$$\begin{aligned}\Delta\nu &= \nu_{cw} - \nu_{ccw} \\ &= \frac{c}{P} \frac{\Delta n_{nr} \ell}{\lambda}\end{aligned}\tag{II.3}$$

où P est le périmètre de la cavité et c/P son intervalle spectral libre. Dans cette expression, $\Delta n_{nr} = 2n_{nr}$. L'interféromètre actif transforme donc une différence d'indice en une différence de fréquence qui peut être plus facile à mesurer.

Le plan de cette partie est le suivant :

- Le chapitre 1 est consacré à la description de notre interféromètre. Son

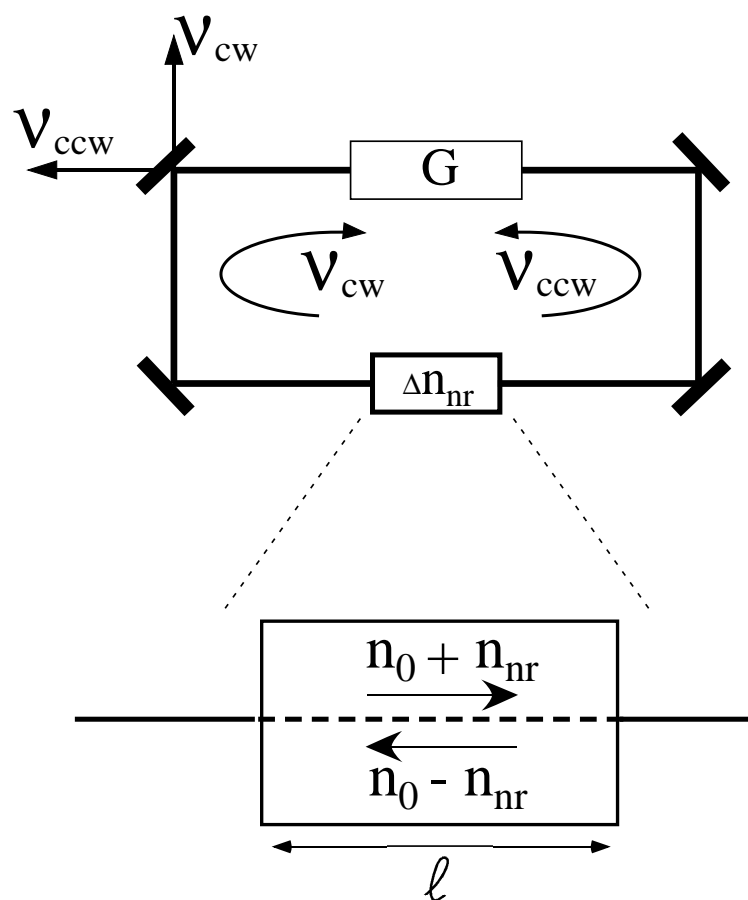


Figure 6 - Schéma de principe d'un interféromètre actif en anneau.

facteur d'échelle et sa linéarité sont testés au moyen de deux effets non réciproques indépendants : l'effet Sagnac et l'effet d'entraînement de Fresnel-Fizeau.

- Au chapitre 2 nous décrivons une configuration permettant de mesurer l'effet magnétochiral d'un échantillon intra-cavité tout en s'affranchissant de son activité optique et de son effet Faraday. Nous évaluons alors les performances de l'appareil, c'est-à-dire sa sensibilité, ses bruits résiduels ainsi que des effets systématiques possibles. Pour ce dernier point nous calculons précisément la structure des modes dans la cavité au moyen du modèle spatial vectoriel [48].
- Dans le dernier chapitre nous donnons les résultats des mesures d'indice magnétochiral de trois composés. Nous testons plusieurs paramètres tels que la concentration, la longueur d'onde où la longueur de l'échantillon (ℓ). Nous vérifions également que le signal mesuré est invariant avec la polarisation incidente. Nous comparons ces nouvelles mesures aux prévisions du modèle d'interaction dipolaire.

Finalement, nous tenterons de répondre à une question de Pasteur : peut-on induire de la chiralité avec un champ magnétique ?

Chapitre 1

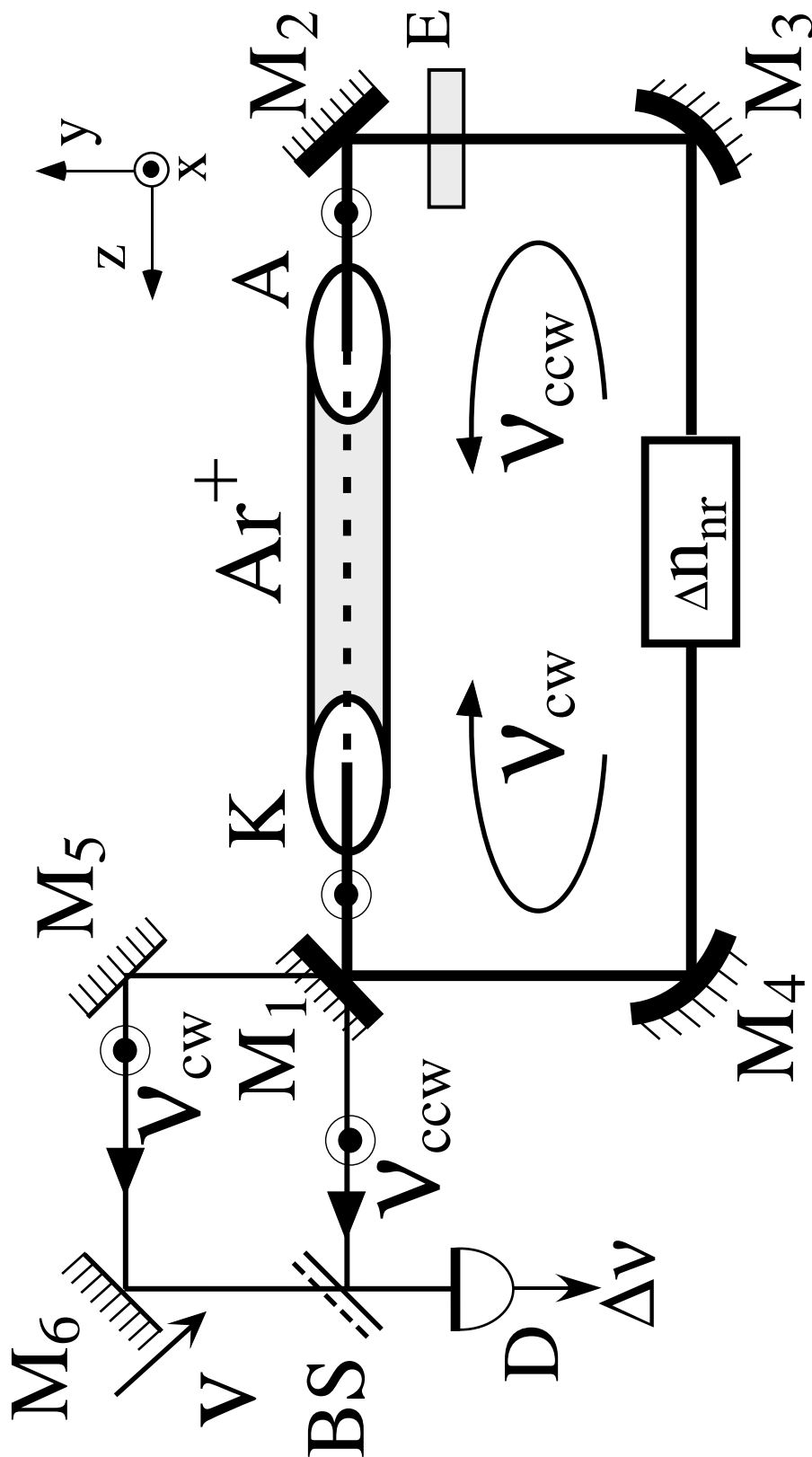
Description et caractérisation du laser en anneau

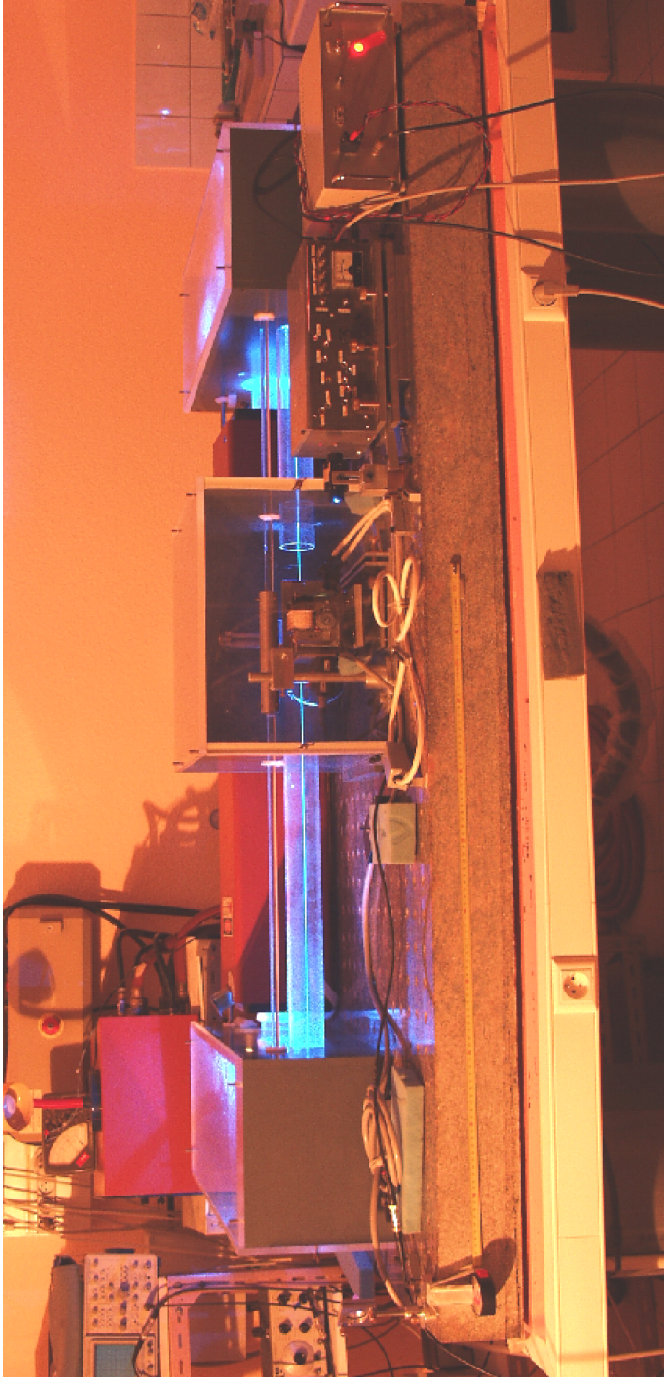
A. Description du laser en anneau

Afin de mesurer l'indice magnétochiral, comme pour les gyrolasers, le laser en anneau doit osciller simultanément sur deux modes contrapropageants. De plus, il doit fonctionner hors de la zone aveugle, c'est-à-dire que les deux modes doivent avoir des chemins optiques suffisamment différents pour que leurs fréquences d'oscillation ne s'accrochent pas (*cf.* paragraphe B.). Pour mesurer de faibles différences non réciproques des chemins optiques, ceci nécessite donc de disposer d'un biais optique. La valeur de l'indice non réciproque étant déduite de la différence de fréquence, ce biais doit être parfaitement contrôlé. Enfin, l'interférométrie active requiert un milieu actif à gain relativement élevé pour pouvoir insérer des éléments intracavité.

À ces impératifs s'ajoute une contrainte liée à notre étude de la magnétochiralité. Les modèles présentés dans la première partie s'appliquent aux transitions électroniques. Afin de tester ces modèles, nous cherchons donc à mesurer l'indice magnétochiral électronique, qui doit être prépondérant dans le domaine UV-visible.

À notre connaissance, aucun laser en anneau à milieu actif solide ne présente une oscillation bidirectionnelle stable. Ceci est principalement dû





rbre fait 2 m x 1m.

au fort couplage entre les modes [133]. Le gyrolaser le plus utilisé est le laser hélium-néon [122]. En effet, on peut obtenir une oscillation bidirectionnelle stable et un biais contrôlé, grâce par exemple à une activation mécanique, à l'effet Zeeman sur le milieu actif [127], à un effet d'entraînement de Fresnel-Fizeau ou à l'effet Kerr magnéto-optique sur un miroir. Néanmoins le faible gain de la transition 3s-2p à 633 nm, de l'ordre de 10%/m, ne permet pas d'insérer des éléments intracavité pouvant présenter des absorptions résiduelles.

Par contre, d'autres lasers à gaz, les lasers ioniques en particulier, présentent des transitions à fort gain dans le visible et le proche UV. De plus, comme ils peuvent osciller sur plusieurs longueurs d'ondes, l'utilisation d'un laser ionique permettra une étude de la dispersion de l'indice magnétochiral. L'examen de ces arguments nous a incité à utiliser un laser à *argon ionisé* car i) c'est un laser à gaz qui présente un gain relativement élevé dans le visible, ii) on peut obtenir une oscillation bidirectionnelle hors de la zone aveugle, le biais étant fourni par l'effet d'entraînement de Fresnel-Fizeau dans le milieu actif comme nous allons le montrer.

Le milieu amplificateur est donc le tube à décharge d'un laser à argon ionisé CoherentTM InnovaTM 70. Ce tube est fermé par deux fenêtres en quartz inclinées à l'incidence de Brewster. La polarisation oscillante est donc dans le plan d'incidence, c'est-à-dire suivant (Ox) (figure 7). Le courant de la décharge I_t est régulé et peut être fixé entre 10 et 35 Ampères. Le refroidissement du tube est assuré par un circuit d'eau et le système CoolDiskTM [134] : des disques de tungstène percés de nombreux trous excentrés et d'un trou central sont disposés perpendiculairement à l'axe du tube. Les disques, d'une part assurent l'évacuation de la chaleur vers les parois en céramique du tube refroidies par le circuit d'eau, d'autre part permettent la recirculation du gaz dans le tube pour homogénéiser la pression. Il y a donc un flux continu de gaz dans le tube. Pour $I_t = 20$ ampères, le gain de la raie $4p^2D_{5/2}^0 \rightarrow 4s^2P_{3/2}$ correspondant à $\lambda=488$ nm est de 1,3, celui de la raie $4p^4D_{5/2}^0 \rightarrow 4s^2P_{3/2}$ correspondant à $\lambda=514$ nm est de 1,07.

La cavité laser est un rectangle formé de deux miroirs plans M_1 et M_2 et de deux miroirs sphériques M_3 et M_4 (cf. figure 7), les miroirs plans

réfléchissant 99,9% de la lumière et les miroirs sphériques 95%. Ces miroirs permettent d'obtenir l'oscillation à 488 nm. Soulignons que nous avons également développé un laser en anneau trapézoïdal contenant des prismes pour pouvoir sélectionner différentes longueurs d'onde. Cette cavité étant moins performante (seuil plus haut et stabilité plus faible), à part pour mesurer la dispersion de l'indice magnétochiral (*cf.* paragraphe A.4), nous avons toujours utilisé la cavité rectangle.

Le petit coté du rectangle mesure 26 cm et le grand coté 153 cm, correspondant à une aire $S=0,4 \text{ m}^2$ et un périmètre $P=3,66 \text{ m}$. L'intervalle spectral libre vaut alors 82 MHz. Le facteur d'échelle attendu pour la formule II.3 vaut donc

$$\Delta\nu = 1,7 \cdot 10^{12} \Delta n_{nr} \ell \quad (\text{II.4})$$

avec $\Delta\nu$ exprimé en Hz et ℓ en cm. Pour les valeurs attendues de l'indice magnétochiral rappelées dans l'introduction de cette partie, $\Delta\nu$ vaudrait quelques centaines de Hz à 1 kHz. L'oscillation obtenue est bidirectionnelle. Un étalon CoherentTM (épaisseur 1,5 cm) est inséré dans la cavité pour obtenir une oscillation monomode sur chaque sens de propagation comme le montre le spectre de la figure 9. Le courant de seuil vaut 10A. Nous avons vérifié que les puissances des deux ondes contrapropageantes sont égales. La puissance de sortie, mesurée derrière le miroir M_1 vaut 2 milli-watts pour $I_t=20\text{A}$.

B. Etude du battement

Les deux ondes contrapropageantes sont recombinaées sur une photodiode silicium chargée sur une résistance de $1\text{M}\Omega$. Après filtrage du signal par un filtre passe-bande de fréquences de coupure 10kHz et 100kHz, on obtient le signal de battement de la figure 10.a. On note $\Delta\nu_0 = \nu_{ccw} - \nu_{cw}$ la fréquence de ce battement qui sera appelé *biais* dans la suite. Les variations de $\Delta\nu_0$ en fonction du temps sont mesurées par un analyseur de fréquence (HP 53310A) interfacé. $\Delta\nu_0$ est centré autour de 39 kHz pour un courant d'excitation de 20 A (figure 10.b). Bien que le laser soit ionique et les courants de décharge importants, il est particulièrement stable. Le

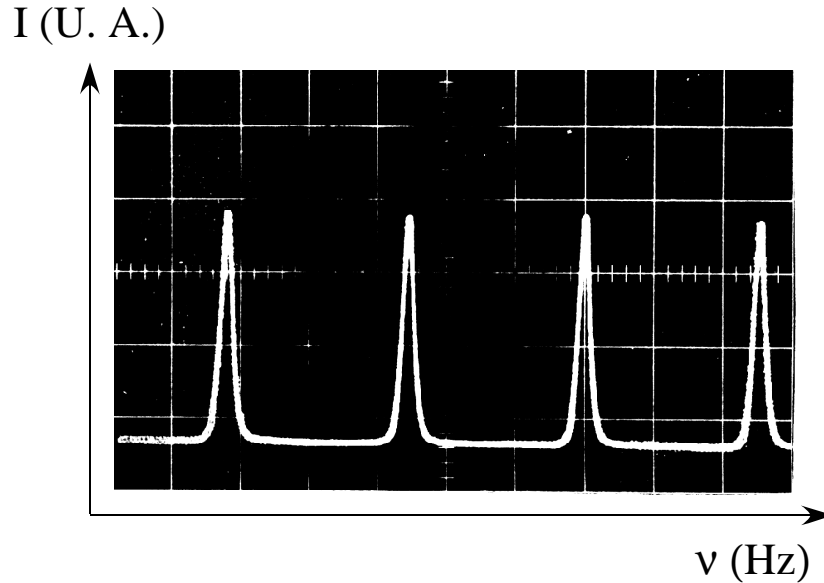


Figure 9 - Spectre du mode ccw du laser enregistré grâce à un interféromètre de Fabry-Perot d'intervalle spectral libre 7,5 GHz.

bruit sur un enregistrement de 10 secondes typique (figure 10.b) vaut 8 Hz RMS²¹. Ce biais présente deux avantages :

- Il permet de s'affranchir d'un problème récurrent dans les gyrolasers, celui de la «zone aveugle». En effet, le système met en jeu deux oscillateurs de fréquences naturelles d'oscillation voisines qui sont *couplés*. Le couplage provient par exemple de la rétrodiffusion de lumière par les défauts des miroirs ou du partage du même milieu actif par les deux modes. À cause du couplage, ce type de système a tendance à se verrouiller en phase, les deux oscillateurs «accrochant» sur une fréquence commune [121]. Pour lever la dégénérescence des fréquences d'oscillation en régime permanent, il faut dépasser une certaine valeur critique de la différence entre leurs fréquences naturelles d'oscillation. Cette valeur est d'autant plus grande que le couplage est important. Le battement que l'on observe avec le laser à argon ionisé permet de s'affranchir de ce problème en sortant «automatiquement»

²¹RMS pour «root mean square»

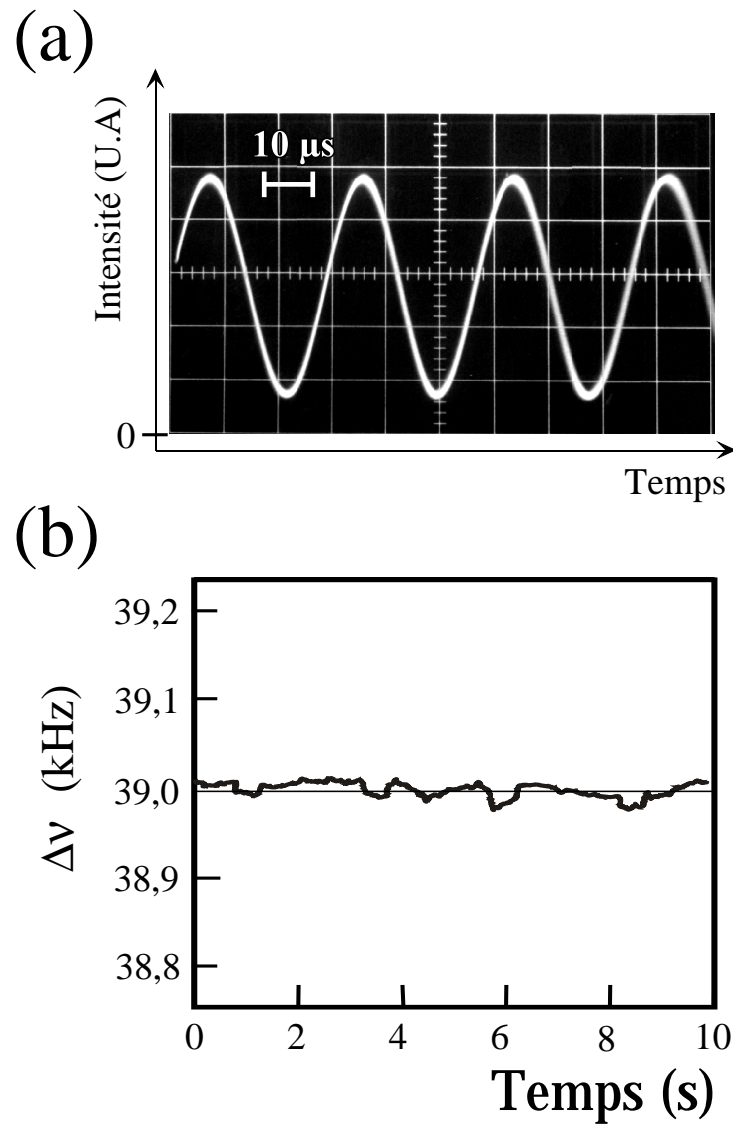


Figure 10 - (a) Battement entre les deux ondes contrapropageantes observé à l'oscilloscope. (b) Fréquence du battement en fonction du temps.

de cette zone d'accrochage.

- Le deuxième avantage de ce battement est dû à sa grande pureté. Ceci tient au fait que toutes les fluctuations réciproques de la cavité sont éliminées. Il va donc servir de porteuse pour détecter des variations supplémentaire très petites de la différence de fréquence entre les deux ondes contrapropageantes, variations dues à des non réciprocitys intracavité comme par exemple l'indice magnétochiral. Il donne ainsi à l'interféromètre les avantages liés au décalage du signal dans une zone spectrale écartée du zéro.

La mesure du biais par l'oscilloscope ne donne que sa valeur absolue $|\Delta\nu|$. Or le signe de l'effet magnétochiral reste discuté aujourd'hui [40, 43, 135]. Pour déterminer le signe de $\Delta\nu_0$ le miroir M_6 est fixé sur une translation (*cf.* figure 7). En lui communiquant une vitesse V (dans le sens de la flèche indiquée sur la figure 7), la fréquence ν_{cw} augmente par effet Doppler d'un facteur V/c . L'observation simultanée d'une augmentation (resp. diminution) de $|\Delta\nu|$ permet de déduire que $\Delta\nu = \nu_{cw} - \nu_{ccw}$ est positif (resp. négatif).

Le biais observé est dû à l'effet Fresnel-Fizeau dans le tube. En effet, la décharge crée dans le tube un flux du milieu actif, ce qui se traduit par un effet d'indice non réciproque de type Fresnel-Fizeau. Ce flux est essentiellement créé par le gradient de pression entre les deux extrémités du tube. Cette différence de pression est due, quant à elle, à plusieurs mécanismes dépendant fortement de la géométrie du tube et des caractéristiques de la décharge²² [136]. Sans entrer dans les détails, le biais s'approche cependant par [137]

$$\Delta\nu = 0, 2 \frac{\Delta\nu_L}{\Delta\nu_D} \frac{1}{\lambda} G v \quad (\text{II.5})$$

où $\Delta\nu_L$ est l'intervalle spectral libre de la cavité, $\Delta\nu_D$ est la largeur Doppler de la raie, G son gain et v la vitesse de dérive des ions argon. Dans le cas de la raie à 488 nm de l'argon, $\Delta\nu_D \simeq 1$ GHz et $G \simeq 1, 3$. La vitesse de dérive n'est pas connue précisément pour le tube utilisé, mais une valeur de 10 m/s^{-1} est dans la gamme des valeurs mesurées dans la littérature [138]. La formule (II.5) conduit alors à $\Delta\nu_0 \simeq 30 \text{ kHz}$.

²²Signalons que le système de refroidissement CoolDiskTM favorise précisément ce flux.

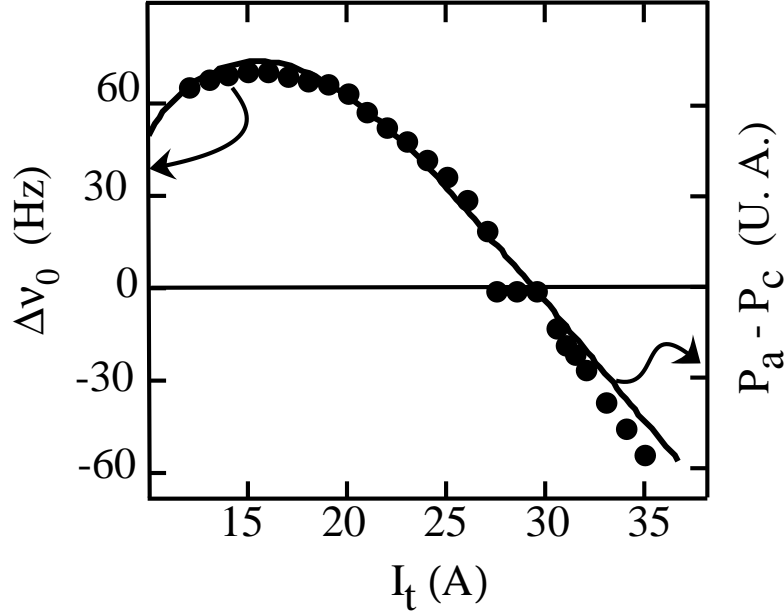


Figure 11 - Variation de la fréquence du biais en fonction du courant de décharge (points, échelle de gauche). Nous avons superposé la courbe donnant la différence de pression entre les deux extrémités du tube donnée en unités arbitraires extraite de la référence [134] (trait plein, échelle de droite).

La figure 11 reporte la valeur du biais $\Delta\nu_0$ en fonction du courant d'excitation I_t . Nous avons superposé à cette courbe la courbe typique donnant la différence de pression entre l'anode et la cathode du tube en fonction du courant [134]. Les deux courbes se superposent parfaitement ce qui confirme l'origine du biais²³.

En dessous de 26 A, le biais est positif, ce qui correspond à une vitesse de dérive des ions Ar^+ dirigée vers la cathode. Entre 26 A et 29 A,

²³Notons que le milieu amplificateur est entouré d'un solénoïde qui crée un champ magnétique longitudinal le long de la décharge. Ceci induit aussi un effet non réciproque. Contrairement à l'effet d'entraînement de Fresnel-Fizeau, cet effet est linéaire avec le courant du solénoïde et donc avec le courant d'excitation du tube. Ce n'est pas ce qui est observé expérimentalement (figure 11). De plus, en inversant le sens du courant dans le solénoïde, nous n'avons pas observé d'inversion du biais. Ce champ magnétique ne contribue donc pas significativement au biais observé.

l'interféromètre est dans sa zone aveugle, la vitesse de dérive n'étant plus suffisante pour lever la dégénérescence des deux modes. Au delà, le biais est négatif.

Nous avons remarqué, en introduisant progressivement une lame de rasoir dans la cavité, que le biais varie peu en fonction de l'intensité dans la cavité. Ainsi, pour une excitation de 20 A, il varie de 4% entre la pleine puissance et l'extinction complète. En première approximation, le modèle de cavité froide utilisé pour établir l'équation II.3 est donc correct.

Compte tenu du biais, la formule II.3 se réécrit, en présence d'indice non réciproque n_{nr}

$$\Delta\nu = \Delta\nu_0 + \frac{c}{P\lambda} \Delta n_{nr} \ell \quad (\text{II.6})$$

C. Calibration de l'interféromètre

Nous avons calibré l'interféromètre en utilisant deux effets non réciproques : l'effet Sagnac, mesuré dans les gyrolasers [121], et l'effet d'entraînement de Fresnel-Fizeau dû à un élément mobile dans la cavité.

C.1 Calibration par l'effet Sagnac

L'interféromètre est monté sur un marbre rectangulaire de 2m x 1m et d'épaisseur 20 cm qui repose sur une table. Des chambres à air sont placées entre le marbre et la table. Il est possible d'imposer au marbre un petit mouvement de rotation oscillant grâce à une cale piézoélectrique rigidement fixée au marbre et s'appuyant sur la table. On note $\Omega = \Omega_m \sin(\omega_m t)$ la vitesse de rotation angulaire du marbre avec $\omega_m = 1,1 \pm 0,1$ Hz. Cette rotation ajoute au biais une composante proportionnelle à Ω selon la formule [122] :

$$\Delta\nu = \Delta\nu_0 + \frac{4S}{\lambda P} \Omega. \quad (\text{II.7})$$

Nous avons mesuré simultanément la fréquence de battement ($\Delta\nu$) à l'analyseur de fréquence et la rotation (Ω) grâce à un dispositif de Poggen-dorf et une photodiode à deux quadrants. $\Delta\nu - \Delta\nu_0$ est tracé en fonction de Ω sur la figure 12. Conformément à la formule (II.7), la relation entre

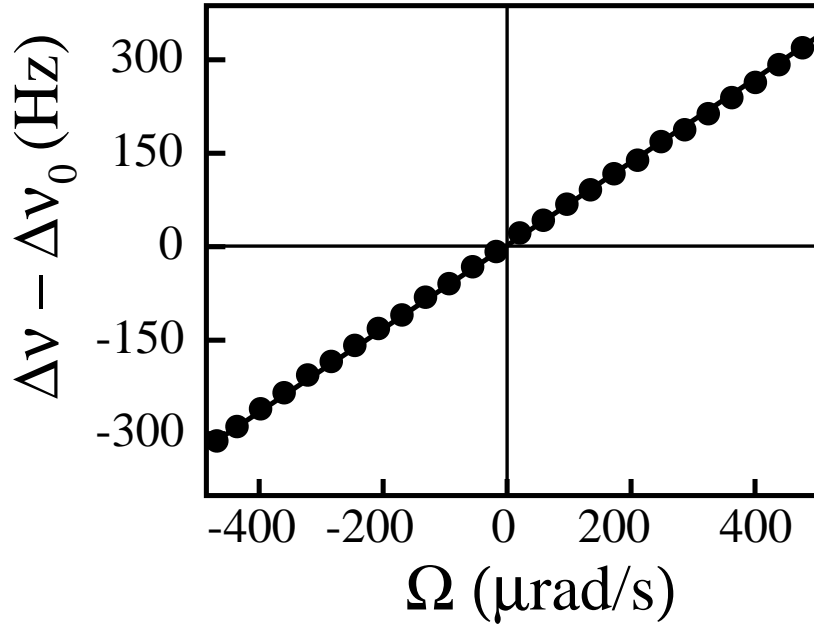


Figure 12 - Calibration par effet Sagnac : variation de la fréquence du battement en fonction de la vitesse de rotation angulaire de l'interféromètre.

$\Delta\nu$ et Ω est linéaire. Le signe est également en accord avec ce qui est attendu. Numériquement, la formule (II.7) conduit à

$$\frac{(\Delta\nu)_{th}}{\Omega} = 8,9 (\pm 1) \cdot 10^5. \quad (\text{II.8})$$

L'incertitude est due ici aux mesures des dimensions de la cavité (équation (II.7)). En toute rigueur cependant, le facteur de proportionnalité entre la vitesse de rotation et la différence de fréquence attendu n'est pas exactement celui donné par la formule de Sagnac (II.7). Des termes correctifs dus à la dispersion du milieu actif appelés «*mode pulling*» et «*mode pushing*» devraient être introduits [127] et la valeur théorique du facteur d'échelle donnée ici a donc une incertitude légèrement plus grande. Une

régression linéaire opérée sur la figure 12 conduit à :

$$\frac{(\Delta\nu)_{exp}}{\Omega} = 6,7 (\pm 2) \cdot 10^5. \quad (\text{II.9})$$

L'incertitude est due à la mesure de la rotation du marbre. Compte tenu de ces incertitudes, les valeurs expérimentales et théoriques sont en accord.

En conclusion, comme les gyrolasers, l'interféromètre a une réponse linéaire en fonction de la rotation. Le modèle de cavité froide donne son facteur d'échelle avec une précision de l'ordre de 20%. Nous discuterons au paragraphe B. sa sensibilité.

C.2 Calibration par l'effet Fresnel-Fizeau

L'effet d'entraînement de Fresnel-Fizeau s'observe quand un milieu est mis en translation dans un faisceau. La variation de fréquence attendue, pour une vitesse de translation v et une longueur d'échantillon ℓ s'écrit [138]

$$\Delta\nu = 2 (n^2 - 1) \frac{\ell v}{\lambda P} \quad (\text{II.10})$$

où n est l'indice de l'échantillon.

Nous avons couplé une platine de translation à un moteur qui lui impose une vitesse de translation sinusoïdale de la forme $v = v_f \sin(\omega_f t)$ avec $v_f \simeq 7,5$ cm/s et $\omega_f = 1$ Hz. Une lame de silice fondue d'épaisseur 4,9 mm et d'indice $n = 1,45$ a été fixée sur cette platine. Le tout est disposé dans la cavité perpendiculairement au faisceau, à l'opposé du tube. La figure 13.a reporte l'évolution de la fréquence du battement $\Delta\nu$ en fonction du temps. La vitesse de translation a été enregistrée simultanément. la figure 13.b montre $\Delta\nu$ en fonction de v (moyenné sur cinq périodes).

On trouve la dépendance linéaire prévue par la formule (II.10). L'amplitude attendue d'après cette formule est de 900 ± 150 Hz, l'incertitude de l'ordre de 15% étant essentiellement due à la mesure de la vitesse. La valeur observée, 760 Hz, est en accord avec cette formule.

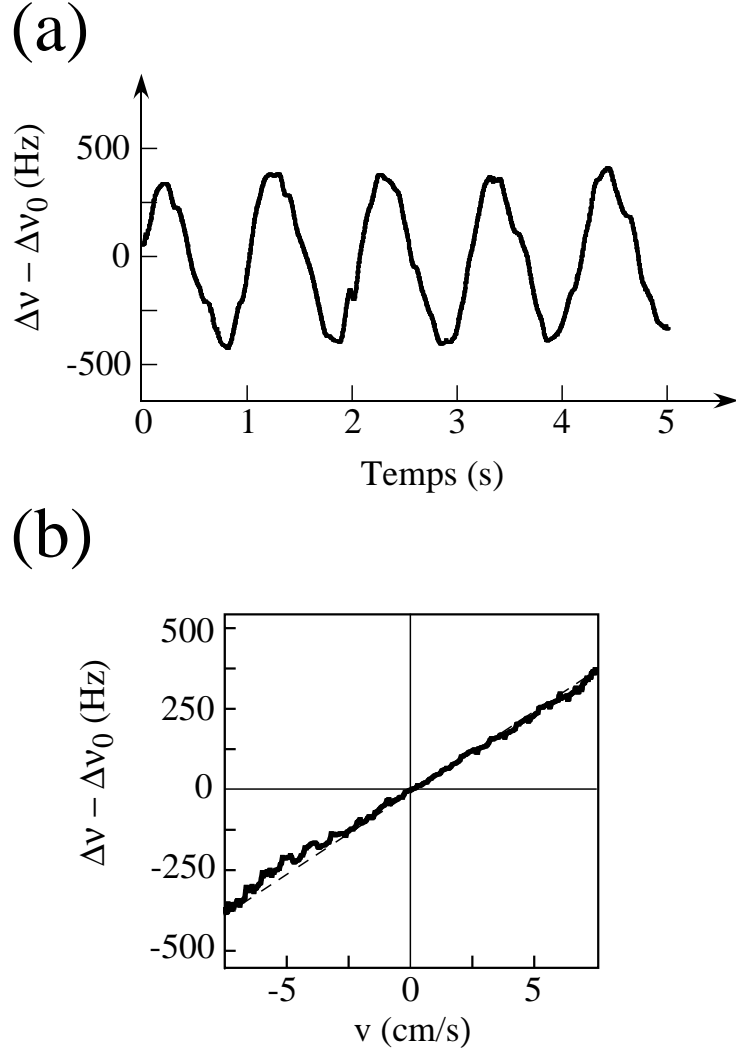


Figure 13 - Calibration par l'effet d'entraînement de Fresnel-Fizeau : (a) Variation de la fréquence du battement en fonction du temps quand une lame de verre d'épaisseur 4,9 mm est mise en translation sinusoïdale dans la cavité. (b) Fréquence de battement en fonction de la vitesse de translation (trait continu : valeurs expérimentales, trait pointillé : ajustement linéaire.)

Conclusion

Nous avons démontré dans ce chapitre qu'un interféromètre actif à argon ionisé présente plusieurs avantages pour l'étude de l'indice magnétochiral. Outre sa longueur d'onde d'oscillation favorable, il offre un biais automatique dû à l'effet d'entraînement de Fresnel-Fizeau dans le milieu amplificateur. Ce biais est particulièrement stable.

Deux calibrations indépendantes ont démontré sa capacité à mesurer des effets non réciproques petits. Nous avons également vérifié que, pour des courants d'excitation de 19A à 23A, la réponse est linéaire. L'accord entre les valeurs expérimentales et théoriques de ces calibrations permet d'estimer une précision sur les mesures de 20%. Cette précision est suffisante pour répondre aux questions que nous nous sommes posées dans l'introduction.

Chapitre 2

Dispositif utilisé pour la mesure de l'indice magnétochiral

Dans ce chapitre, nous décrivons le dispositif de mesure de l'indice magnétochiral intracavité. Nous discutons alors, compte tenu d'un effet systématique que nous isolons, la sensibilité de l'interféromètre dans cette configuration.

A. Échantillons et champ magnétique

Pour éviter les variations du biais liées à des variations d'intensité (*cf.* paragraphe B.), les intensités des deux ondes contrapropageantes doivent être maintenues constantes. Les fenêtres du tube et l'étalon n'étant pas en incidence normale, il faut donc garder constantes les polarisations des ondes intra-cavité. L'échantillon dans son ensemble ne doit donc pas modifier la polarisation intra-cavité.

Notre dispositif comprend deux cellules, de chemins optiques 1 cm pour chacune, devant recevoir chacune des liquides d'activités optiques opposées et soumises à des champs magnétiques également opposés (*cf.* figure 14). Ce dispositif permet de maintenir fixe la polarisation des deux ondes contrapropageantes. En effet, comme l'activité optique et l'effet Faraday

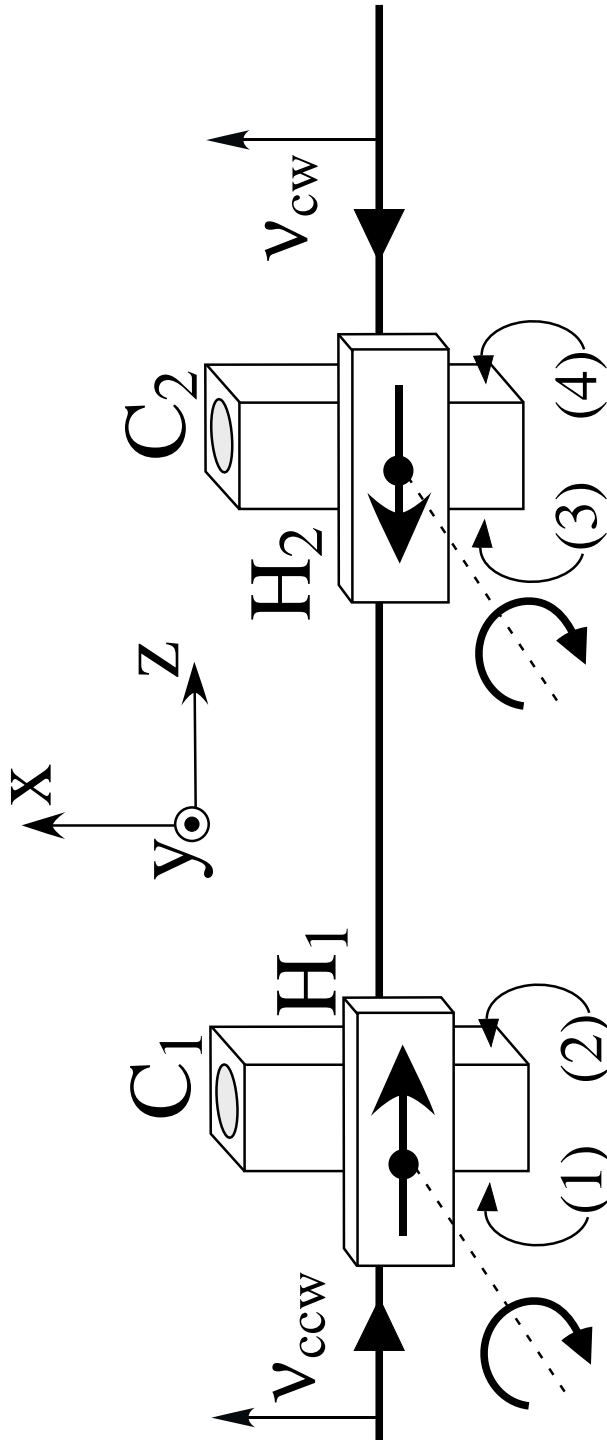
sont tous les deux opposés dans les deux cuves, ces effets de polarisation se compensent. À l'inverse, les effets magnétochiraux sont égaux dans les deux cuves et s'ajoutent car il dépendent du *produit* de l'activité optique et du champ magnétique²⁴ De plus, ils sont opposés pour les deux ondes contrapropageantes.

Les cellules sont en quartz suprasil d'épaisseur 1,25 mm et appairées par HellmaTM. Les fenêtres sont soudées par adhérence moléculaire afin de minimiser les biréfringences de contraintes. Leurs faces extérieures sont traitées anti-reflet large bande. Elles sont simplement posées dans des porte-cuves ajustés à 0,5 mm ce qui permet de ne leur imposer aucune contrainte tout en les positionnant précisément. Les deux porte-cuves sont fixés sur deux supports X-Y-Z en matériau diamagnétique.

Les champs magnétiques sont induits par deux aimants permanents en alliage néodyme-fer-bore appairés, possédant une induction rémanente de 1,40 T. Ils sont parallélépipédiques, leurs dimensions valant 20 mm x 10 mm x 50 mm. L'aimantation est dirigée sur l'axe de 20 mm. Le choix d'aimants permanents plutôt que de solénoïdes présente, entre autre, l'avantage de n'induire aucun chauffage à la solution pendant la mesure.

Pour moduler l'effet magnétochiral et s'affranchir des dérives, les aimants sont fixés sur deux engrenages entraînés par un même moteur qui leur impose une rotation synchrone à la fréquence $1,0 \pm 0,1$ Hz (figure 15). L'axe de la rotation est horizontal et perpendiculaire à l'axe du faisceau. Sa position est ajustée finement, l'ensemble étant fixé sur une platine de rotation θ - ϕ - ψ . Le moteur est isolé du marbre par des blocs isolateurs-amortisseurs. Les dimensions extérieures des cellules valent 12,5 mm x 12,5 mm. Les aimants sont placés à 6 ± 1 mm de l'axe du faisceau pour que le faisceau leur passe au centre. Nous avons mesuré la valeur de la composante du champ magnétique parallèle à l'axe (Oz), sur le trajet du faisceau, en fonction de la position sur l'axe (Oz) (figures 16.a et 16.b res-

²⁴Ce dispositif permet donc d'isoler l'effet du second ordre qu'est la magnétochiralité des effets du premier ordre que sont l'activité optique et l'effet Faraday. À titre d'exemple, à une longueur d'onde de 488 nm, une activité optique de $1^\circ/\text{cm}$ ou une rotation Faraday de $1^\circ/\text{cm}/\text{T}$ correspondent à des différences d'indice entre les deux ondes polarisées circulairement de $2,7 \cdot 10^{-7}$. Pour ces valeurs de l'activité optique et de l'effet Faraday, l'effet magnétochiral attendu est de l'ordre de $10^{-11}/\text{T}$. Le dispositif doit donc éliminer des effets environ 20000 fois plus grands que l'effet recherché.



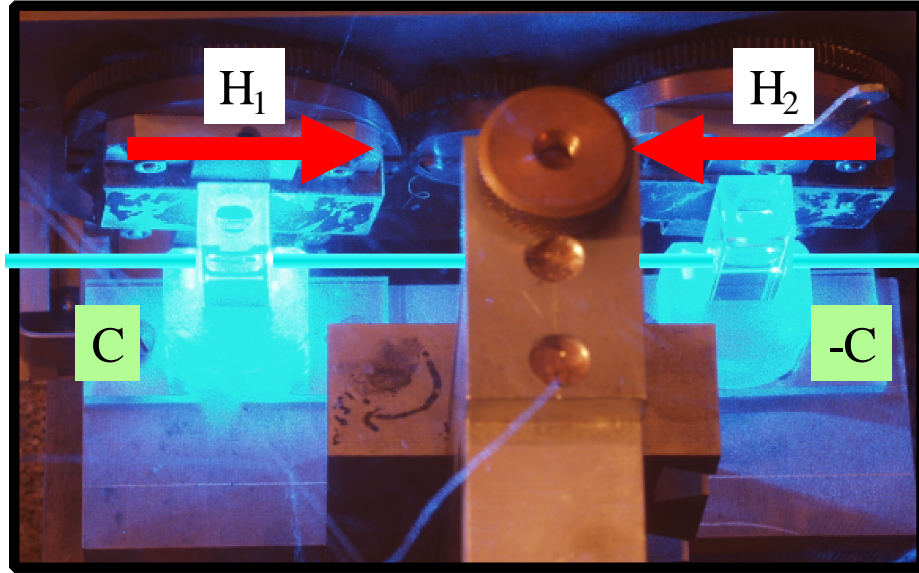


Figure 15 - Photo du dispositif intracavité.

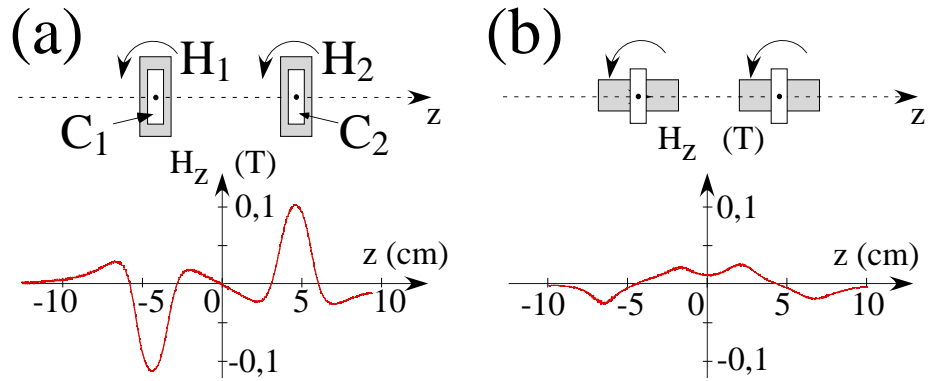


Figure 16 - Variation de la composante longitudinale du champ magnétique le long de l'axe du faisceau (Oz), (a) pour une position verticale des aimants, (b) pour une position horizontale des aimants. Les aimants sont symbolisés par les rectangles gris, les rectangles blancs placés devant symbolisent les cellules. Les deux sont à l'échelle.

pectivement pour les positions horizontales et verticales des aimants). Le champ maximal est atteint pour la position verticale des aimants et vaut 0,13 T. Il est homogène à 6% près sur la longueur de la cellule. Le champ minimal est atteint quand les aimants sont horizontaux. La symétrie du champ par rapport au centre des cellules permet d'estimer que la moyenne du champ sur la longueur de la cellule est nul dans cette position.

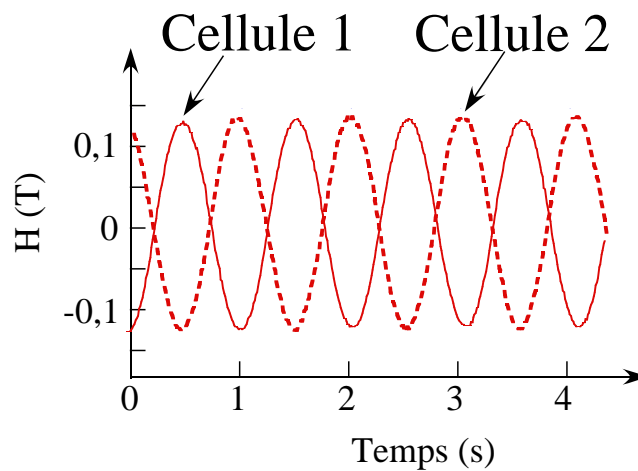


Figure 17 - Champ magnétique en fonction du temps au centre de chaque cellule.

Par ailleurs, nous avons enregistré le champ longitudinal au centre de chacune des deux cellules en fonction du temps (*cf.* figure 17). Comme prévu les deux champs sont en opposition de phase et leurs amplitudes égales pour pouvoir compenser l'effet Faraday pour chaque onde contrapropagante. De plus, ils sont sinusoïdaux ce qui autorise une démodulation et identification simple des signaux obtenus.

Finalement un signal de déclenchement synchrone de la rotation du champ magnétique est fourni par un opto-coupleur.

B. Dérives, bruits et limite de sensibilité

B.1 Dérives thermiques et asservissement

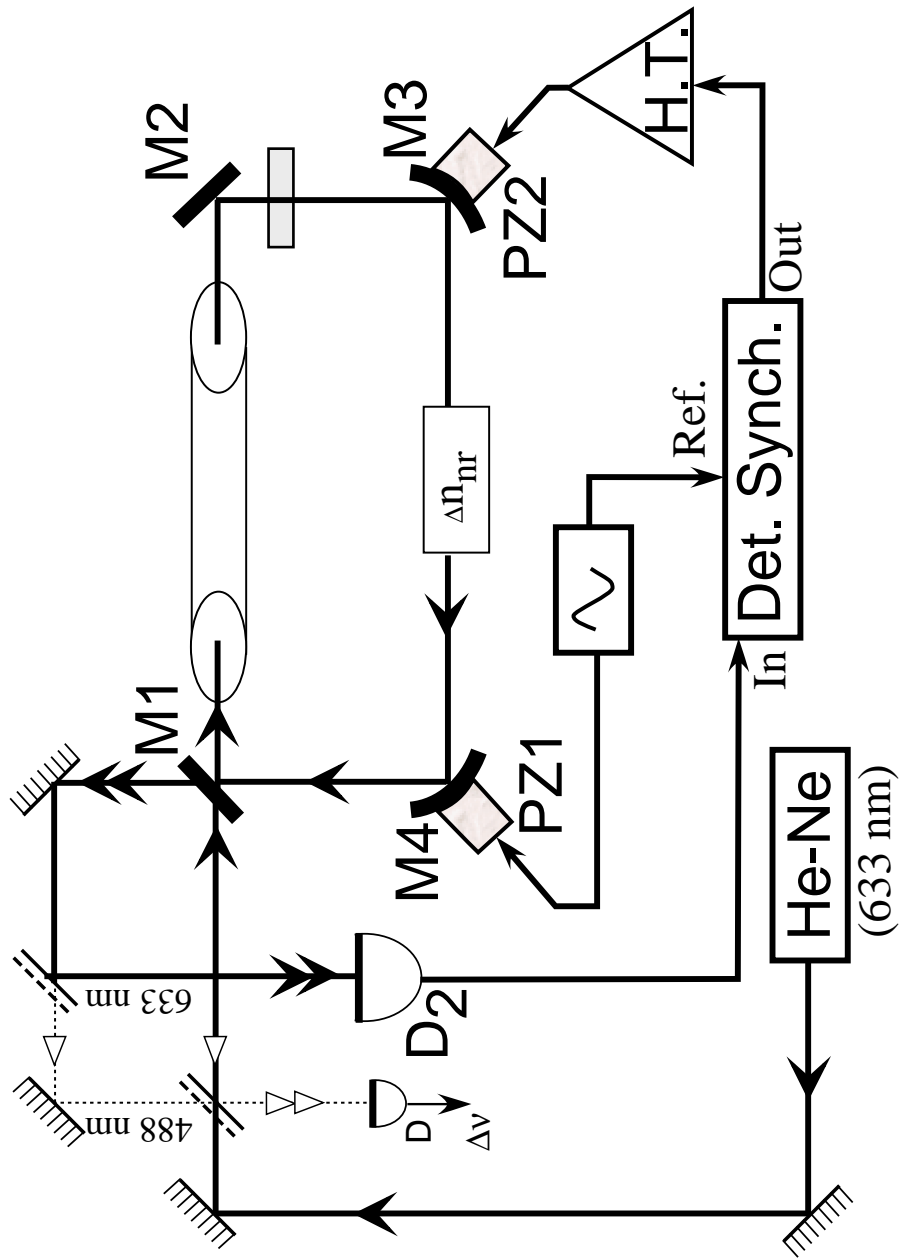
Afin de conserver les réglages de la cavité pendant les mesures qui durent en général quelques heures, la cavité est rigidifiée par une structure en Invar et quartz. Le quartz est utilisé à proximité des aimants car il est peu magnétostrictif. La température de la pièce est régulée à $\pm 1^\circ\text{C}$.

Pour contrôler la longueur de la cavité, une fréquence de résonance de la cavité est asservie sur la fréquence d'un laser hélium-néon asservi en fréquence et en intensité. Le schéma de principe est donné sur la figure 18. Le faisceau d'un laser hélium-néon oscillant à 633 nm est scindé en deux parties par le miroir M_1 : l'une est réfléchi directement vers une photodiode au silicium D_2 tandis que l'autre effectue un tour de la cavité avant d'être superposé au premier sur D_2 . Nous utilisons un laser asservi fabriqué au laboratoire. Ses dérives de fréquence sont inférieures au mégahertz sur 8 heures [139]. Les miroirs M_3 et M_4 sont respectivement montés sur des cales piézo-électriques PZ_1 et PZ_2 . La position du miroir M_4 est modulée à la fréquence $\Omega_m = 250$ Hz. L'interférence entre le faisceau directement réfléchi par M_1 et le faisceau modulé par M_4 donne donc un signal modulé à Ω_m sur D_2 . Ce signal est démodulé par une détection synchrone qui commande la cale piézoélectrique PZ_2 via un amplificateur haute tension. Cet asservissement permet de maintenir la longueur moyenne de la cavité constante à $\lambda/100$ près pendant une journée.

B.2 Bruits de décharge et vibrations mécaniques

Outre les variations lentes de la longueur de la cavité décrites ci-dessus, deux autres sources de bruit principales sont présentes pendant les expériences : des variations de l'intensité de la décharge et des vibrations mécaniques. Nous les avons quantifiées séparément.

Nous pouvons visualiser directement les fluctuations du courant de la décharge grâce à un pont diviseur. La valeur moyenne de I_t est fixée à 20 A. Son spectre a été enregistré dans deux gammes de fréquences différentes avec un analyseur de spectre HP 3588A (*cf.* figures 19). L'amplitude du bruit est inférieure au milli-ampère. Par ailleurs, les variations du biais $\Delta\nu_0$



de la cavité. Trait plein : faisceau du
du laser à argon ionisé.

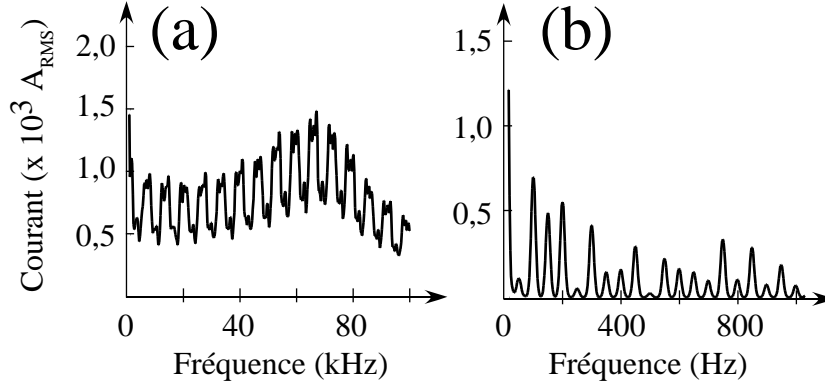


Figure 19 - Spectre du courant de décharge dans le milieu amplificateur dans les gammes (a) 1 - 100 kHz et (b) 0-1 kHz.

en fonction du courant de décharge I_t (*cf* figure 11) montre qu'autour de 20 A, $\Delta\nu_0$ varie de 5 KHz/A. On évalue donc la contribution des fluctuations de I_t au bruit sur $\Delta\nu_0$ à environ 5 Hz. Ceci est nettement inférieur à la sensibilité recherchée.

Les vibrations mécaniques, dues au circuit de refroidissement à eau du milieu actif, induisent des rotations parasites du marbre et ajoutent donc, par effet Sagnac, un bruit sur le battement. Pour le quantifier, la vitesse de rotation du marbre a été enregistrée grâce à un dispositif de Poggendorf et une photodiode à deux cadrans²⁵. Les résultats sont reportés sur la figure 20. L'amplitude des vibrations ne dépasse pas 2.10^{-5} rad/s. Le facteur d'échelle déterminé par la calibration par effet Sagnac donne un niveau de bruit dû à ces vibrations de 13 Hz sur 150 s. Or l'enregistrement typique du biais en fonction du temps reporté sur la figure 10 donne un bruit résiduel RMS de 8 Hz sur 10 secondes. Ce sont donc les vibrations du marbre qui limitent la qualité du battement²⁶.

En conclusion, sans modulation de l'effet magnétochiral, on peut éva-

²⁵C'est le même dispositif que celui utilisé pour la calibration par effet Sagnac, mais l'excitation du marbre par le piézo-électrique n'est pas activée.

²⁶Notons que quand les aimants tournent, le niveau de bruit ne change pas. Les isolations mécaniques et acoustiques du dispositif d'entraînement des aimants sont donc satisfaisantes.

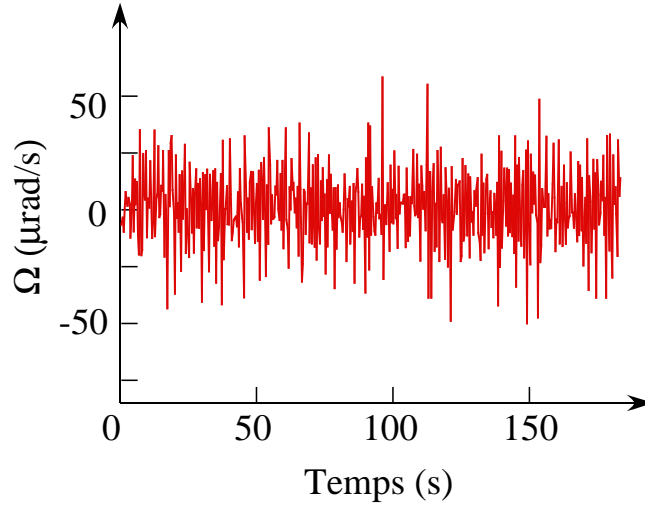


Figure 20 - Vitesse angulaire résiduelle du marbre.

luer la sensibilité de l'appareil à environ 15 Hz pour une mesure durant 10 secondes. Ceci correspond à une différence d'indice non réciproque $\Delta n_{nr} = 4,5 \cdot 10^{-12}$ pour un chemin optique $\ell = 2$ cm.

C. Ligne de base et effets systématiques

Nous avons vu que l'utilisation de cellules et aimants appairés permet de compenser précisément l'effet Faraday subi par chaque onde dans les cellules. Quand les cellules contiennent des composés achiraux, il n'y a ni activité optique ni effet magnétochiral. Alors, d'après l'équation (II.3) de l'introduction de cette partie, la différence de fréquence $\Delta\nu$ ne devrait pas dépendre de la rotation des aimants. Cet enregistrement constitue notre ligne de base. Expérimentalement, nous avons remarqué qu'une modulation résiduelle subsiste et qu'elle dépend de la position des cellules dans le faisceau. Dans ce paragraphe nous montrons, d'abord théoriquement, puis expérimentalement que ce sont des biréfringences dues aux contraintes résiduelles dans les fenêtres des cellules qui créent cet effet parasite. Nous

proposons alors un protocole pour l'éliminer.

L'équation II.3 a été établie sur la base du modèle *scalaire* du laser qui ne prend pas en compte la polarisation. Pour décrire l'effet de biréfringences intra-cavité, on emploie le modèle *spatial vectoriel* [48]. On note $[\mathbf{M}^{cw}]$ et $[\mathbf{M}^{ccw}]$ les matrices de Jones 2x2 des deux ondes décrivant un tour de cavité et $\vec{\mathbf{E}}$ le vecteur champ électrique de l'onde dans la cavité. La condition de résonance s'écrit

$$[\mathbf{M}^{cw,ccw}] \cdot \vec{\mathbf{E}} = \Lambda_i^{cw,ccw} \vec{\mathbf{E}} \quad (\text{II.11})$$

où Λ_i^{cw} et Λ_i^{ccw} sont les valeurs propres associées aux deux sens de propagation. À partir de l'équation (II.11) on déduit la fréquence de l'oscillation laser, sa polarisation et les pertes qu'elle subit sur un tour de cavité. Ces caractéristiques sont calculées près du seuil, c'est-à-dire dans le cadre du modèle de cavité froide.

Les quatre fenêtres des cellules traversées par le faisceau sont numérotées de 1 à 4 (*cf.* figure 14). Les contraintes résiduelles dans chaque fenêtre i induisent une biréfringence linéaire de retard φ_i orientée à un angle θ_i par rapport à l'axe (Ox). La matrice de Jones associée à la fenêtre i vaut donc

$$[\mathbf{L}(\varphi_i, \theta_i)] = [\mathbf{R}(\theta_i)] [\mathbf{L}(\varphi_i, 0)] [\mathbf{R}(-\theta_i)]. \quad (\text{II.12})$$

Dans cette équation $[\mathbf{R}(\theta_i)]$ désigne la matrice de rotation habituelle définie par

$$[\mathbf{R}(\theta_i)] = \begin{bmatrix} \cos \theta_i & -\sin \theta_i \\ \sin \theta_i & \cos \theta_i \end{bmatrix} \quad (\text{II.13})$$

et $[\mathbf{L}(\varphi_i, 0)]$ est définie par

$$[\mathbf{L}(\varphi_i, 0)] = \begin{bmatrix} e^{i\varphi_i/2} & 0 \\ 0 & e^{-i\varphi_i/2} \end{bmatrix} \quad (\text{II.14})$$

Les fenêtres de quartz inclinées à l'angle de Brewster fermant le tube se comportent comme des polariseurs partiels. Leur matrice de Jones s'écrit

$$[\mathbf{P}_x] = \begin{bmatrix} \sqrt{1 - \varepsilon^2} & 0 \\ 0 & \varepsilon \end{bmatrix} \quad (\text{II.15})$$

avec $\varepsilon \ll 1$. On note ϕ_{ao} (resp. ϕ_F) la rotation du plan de polarisation due à l'activité optique (resp. l'effet Faraday) subie par l'onde ccw dans la cellule 1. En supposant que l'activité optique et l'effet Faraday sont parfaitement compensés entre les deux cellules, on obtient, en partant du milieu du tube (cf. figure 14)

$$\left\{ \begin{array}{l} [\mathbf{M}^{ccw}] = e^{i \frac{2\pi}{\lambda} P_{ccw}} [\mathbf{P}_x] [\mathbf{L}(\varphi_4, \phi_4)] [\mathbf{R}(-\phi_{ao})] [\mathbf{R}(-\phi_F)] [\mathbf{L}(\varphi_3, \phi_3)] \\ \quad [\mathbf{L}(\varphi_2, \phi_2)] [\mathbf{R}(\phi_{ao})] [\mathbf{R}(\phi_F)] [\mathbf{L}(\varphi_1, \phi_1)] [\mathbf{P}_x] \\ [\mathbf{M}^{cw}] = e^{i \frac{2\pi}{\lambda} P_{cw}} [\mathbf{P}_x] [\mathbf{L}(\varphi_1, \phi_1)] [\mathbf{R}(-\phi_{ao})] [\mathbf{R}(\phi_F)] [\mathbf{L}(\varphi_2, \phi_2)] \\ \quad [\mathbf{L}(\varphi_3, \phi_3)] [\mathbf{R}(\phi_{ao})] [\mathbf{R}(-\phi_F)] [\mathbf{L}(\varphi_4, \phi_4)] [\mathbf{P}_x]. \end{array} \right. \quad (\text{II.16})$$

P_{cw} et P_{ccw} étant les chemins optiques des deux ondes contrapropageantes. Ils sont différents par la présence d'effets non réciproques comme par exemple les effets Fresnel-Fizeau et Sagnac vus au chapitre précédent. On note $P_{cw} - P_{ccw} = \Delta n_{nr} \ell$. D'après le théorème de Poincaré, une combinaison de biréfringences linéaires avec des rotations peut s'écrire comme le produit d'une seule rotation d'angle χ avec une seule biréfringence linéaire de retard φ orienté à θ . On écrit donc

$$\left\{ \begin{array}{l} [\mathbf{L}(\varphi_3, \theta_3)] [\mathbf{L}(\varphi_2, \theta_2)] = [\mathbf{L}(\varphi, \theta)] [\mathbf{R}(\chi)] \\ [\mathbf{L}(\varphi_2, \theta_2)] [\mathbf{L}(\varphi_3, \theta_3)] = [\mathbf{R}(-\chi)] [\mathbf{L}(\varphi, \theta)] \end{array} \right. \quad (\text{II.17})$$

Les équations aux valeurs propres (II.11) ont été résolues en utilisant les expressions (II.12) à (II.17). Au premier ordre en φ_i , ε et ϕ_F , les seules valeurs propres non nulles sont associées à des états propres polarisés li-

néairement suivant l'axe (Ox). Elles valent

$$\left\{ \begin{array}{l} \Lambda^{ccw} = \left[\cos(\chi) - i \left[\varphi_1 \cos(2\theta_1 - \chi) + \varphi_4 \cos(2\theta_4 + \chi) \right. \right. \\ \left. \left. + \varphi \cos(2(\phi_{ao} + \phi_F - \theta) + \chi) \right] \right] e^{i \frac{2\pi}{\lambda} P_{ccw}} \\ \Lambda^{cw} = \left[\cos(\chi) - i \left[\varphi_1 \cos(2\theta_1 - \chi) + \varphi_4 \cos(2\theta_4 + \chi) \right. \right. \\ \left. \left. + \varphi \cos(2(\phi_{ao} - \phi_F - \theta) + \chi) \right] \right] e^{i \frac{2\pi}{\lambda} P_{cw}} \end{array} \right. \quad (\text{II.18})$$

La différence entre les fréquences d'oscillation des deux ondes, proportionnelle à la différence des arguments de leurs valeurs propres s'écrit

$$\Delta\nu = \Delta\nu_0 + \Delta\nu_\varphi + \frac{c}{P\lambda} \Delta n_{nr} \ell \quad (\text{II.19})$$

avec

$$\Delta\nu_\varphi = -\frac{c}{P} \frac{\varphi \phi_F}{\pi} \frac{\sin(2(\phi_{ao} - \theta) + \chi)}{\cos(\chi)}. \quad (\text{II.20})$$

Si ϕ_{ao} est petit devant 1, l'expression (II.20) devient

$$\Delta\nu_\varphi = \frac{c}{P} \frac{\varphi \phi_F}{\pi} \sin(2\theta - \chi) - 2\frac{c}{P} \frac{\varphi \phi_F \phi_{ao} \cos(2\theta - \chi)}{\pi}. \quad (\text{II.21})$$

Il y a donc une différence de fréquence «*non réciproque*», $\Delta\nu_\varphi$, qui est un effet croisé entre une biréfringence linéaire (φ) et une biréfringence circulaire (ϕ_F et ϕ_{ao}). Notons que ce type d'effet croisé est fréquemment utilisé pour réaliser des diodes optiques basées sur des rotateurs couplés à des anisotropies de phase ou de perte dans les lasers en anneau afin d'obtenir le régime unidirectionnel. En particulier, le second terme du membre de droite de l'équation (II.21) change de signe avec la chiralité (ϕ_{ao}) et est proportionnel au champ magnétique (ϕ_F). C'est donc un effet systématique qui peut masquer l'indice magnétochiral²⁷.

Pour vérifier expérimentalement l'expression (II.21), nous avons contraint

²⁷Remarquons également que, toutes choses égales par ailleurs, et comme l'indice magnétochiral, c'est un effet proportionnel à l'activité optique des composés.

une cellule de façon à augmenter artificiellement φ . Un montage polarimétrique a donné $\varphi = 20(\pm 10)\text{mrad}$, en accord avec les ordres de grandeur des biréfringence de contrainte données dans la littérature. Le milieu chiral utilisé est du limonène. C'est un liquide pur de forte activité optique ($\phi_{ao} \simeq 100^\circ/\text{dm}$), transparent, peu volatil et non toxique. Nous disposons de S(-)limonène, de R(+) limonène et de limonène racémique fabriqués à partir de produits FlukaTM de qualité *puriss grade*. L'excès énantiomérique des deux premiers vaut 82%. Les rotations dues à l'activité optique ont été mesurées grâce à un polarimètre Perkin-Elmer 341. À 488 nm elles valent $-152^\circ/\text{dm}$ et $+152^\circ/\text{dm}$ pour les limonène S(-) et R(+) respectivement. La rotation du mélange racémique est inférieure à $0,5^\circ/\text{dm}$.

Pour une première mesure, les deux cellules sont remplies de limonène racémique. Le deuxième terme de l'équation (II.21) est donc nul ($\phi_{ao} = 0$). L'évolution du biais $\Delta\nu$ en fonction du temps, lorsque les champs magnétiques sont modulés, est reportée sur la courbe (a) de la figure 21.B. Nous avons aussi reporté l'évolution du champ magnétique longitudinal (figure 21.A). En accord avec l'équation (II.21), la contrainte induit une différence de fréquence $\Delta\nu_\varphi$ linéaire avec le champ magnétique. Son amplitude vaut 850 Hz.

Pour une seconde mesure, les cellules C_1 et C_2 sont remplies respectivement de R(+)-limonène et de S(-)-limonène. Le deuxième terme de l'équation (II.21) n'est plus nul. La figure 21.B.(b) montre que l'amplitude de la modulation du biais *augmente* de 1030 Hz pour atteindre 1880 Hz.

Enfin, les contenus des deux cellules sont permutés, ce qui revient à changer ϕ_{ao} en $-\phi_{ao}$ dans la formule (II.21). La figure 21.B.(c) montre que cette fois l'amplitude de la modulation du biais *diminue* de 1300 Hz pour atteindre -930 Hz. Ceci est donc en bon accord avec l'inversion attendue du deuxième terme de l'équation (II.21). L'effet Faraday du limonène est de l'ordre de 5,2 mrad pour 0,13T. ϕ_{ao} est égal à 265 mrad. On déduit alors du deuxième terme de l'équation II.21 que φ est égal à 16 mrad. C'est en accord avec les mesures polarimétriques. Ceci prouve expérimentalement que des biréfringences linéaires résiduelles dans les faces des cellules, couplées à l'effet Faraday, peuvent simuler un effet d'indice non réciproque.

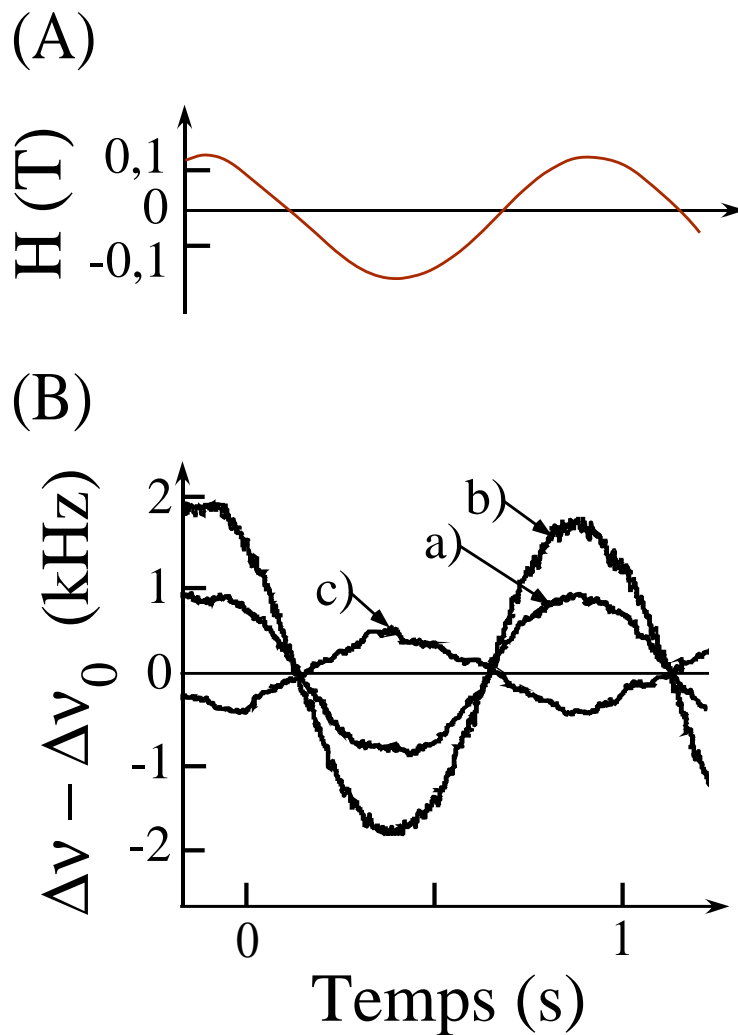


Figure 21 - (A) Champ magnétique longitudinal en fonction du temps. (B) Fréquence de battement en fonction du temps quand une des cellule est artificiellement contrainte avec (a) les deux cellules C_1 et C_2 remplies de limonène racémique; (b) C_1 remplie de R(+)-Limonène et C_2 de S(-)-limonène, (c) C_1 remplie de S(-)-Limonène et C_2 de R-(+)-limonène.

Notons que, même sans contrainte artificielle, les cellules présentent des biréfringences résiduelles, dues aux effets de bord et aux contraintes internes à la silice, qui valent au pire 5 mrad pour une épaisseur de 1,25 mm [140]. Elles peuvent induire une modulation du biais de l'ordre de 200 Hz, correspondant à un effet systématique équivalent à $\Delta n_{nr} \simeq 10^{-10}$ par cellule. Cet effet peut donc atteindre l'ordre de grandeur de l'effet magnétochiral attendu. Il est par conséquent nécessaire de l'annuler en positionnant précisément les cellules dans le faisceau afin de sélectionner une zone du verre où les biréfringences sont minimales et où les biréfringences des deux cellules se compensent. Or, quand ϕ_{ao} est nul, c'est-à-dire quand les deux cellules contiennent un composé achiral, il ne reste que le premier terme de $\Delta\nu_\varphi$. Ce terme est proportionnel à φ et, sauf cas particulier, au moins aussi grand que le second terme²⁸. L'enregistrement d'une ligne de base ($\phi_{ao}=0$) permet donc de vérifier que ϕ est correctement minimisé. Dans la suite, le bon positionnement des cellules sera contrôlé grâce à cette ligne de base.

Conclusion

Dans ce chapitre nous avons démontré qu'un dispositif comprenant deux cellules appairées de très bonne qualité optique, associé à des aimants permanents imposant un champ longitudinal de 0,13 T, permet d'atteindre la sensibilité requise pour mesurer l'indice magnétochiral. Nous avons identifié les principales sources de bruits limitant la sensibilité de l'appareil, à savoir le courant de décharge dans le milieu à gain et surtout des vibrations mécaniques résiduelles de l'expérience. Un effet systématique dont l'amplitude peut être suffisante pour masquer l'indice magnétochiral a été identifié, à la fois théoriquement et expérimentalement. Cependant, nous avons trouvé un protocole expérimental permettant de l'éliminer.

²⁸Un problème se pose dans le cas particulier où $2\theta - \chi = 0[2\pi]$. Nous l'excluons quand nous vérifierons le caractère scalaire de l'interaction (paragraphe A.3)

Chapitre 3

Résultats

Nous décrivons dans ce chapitre les résultats d'expériences de mesure d'indice magnétochiral sur le limonène, notre molécule test et un acide aminé, la proline. Les mesures sont comparées aux prévisions théoriques du modèle d'interaction dipolaire. Le caractère scalaire de l'interaction est expérimentalement vérifié et une mesure de la dispersion de l'indice magnétochiral obtenue. Des mesures sont aussi effectuées sur l'acide tartrique pour tenter de répondre à la question de Pasteur rappelée dans l'introduction générale : serait-il possible d'orienter une cristallisation sélective par un champ magnétique ?

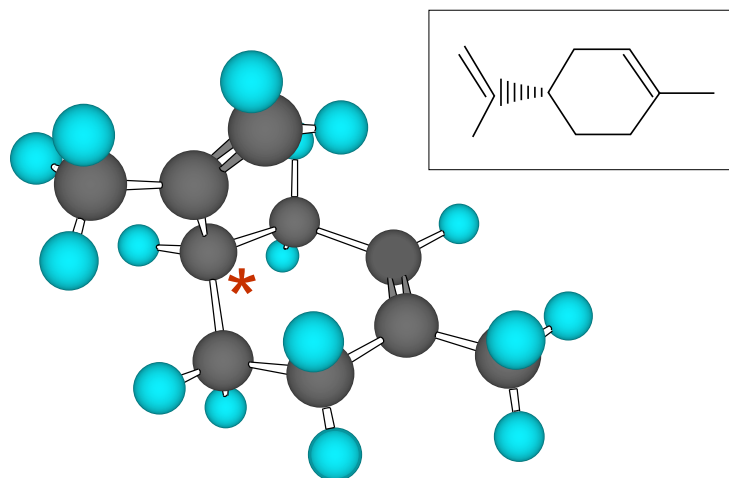
A. Limonène

A.1 Magnétochiralité du Limonène

Le limonène (*cf.* figure 22) constitue la molécule-test privilégiée lors de nos expériences. Elle présente en effet de nombreux avantages :

- Elle est vendue sous forme de produit très pur avec de forts excès énantiomériques.
- C'est un liquide peu volatile à température ambiante
- C'est un composé très peu absorbant dans la zone d'oscillation du laser argon (*cf.* figure 23.a).
- Son activité optique est parmi les plus élevées des liquides purs (*cf.* figure 23.b).

- Baranova et Zel'dovich ont appliqué leur modèle à cette molécule.



R-(+)-limonène

Figure 22 - Représentation en perspective de la molécule de limonène droit.
Encart : représentation de Cram.

Dans un premier temps, les cellules sont remplies d'acétone pour réaliser une ligne de base, c'est à dire minimiser l'effet systématique dû aux biréfringences résiduelles des cellules (*cf.* paragraphe C.). Elles sont alors remplies de limonène racémique. Nous obtenons la courbe de la figure 24.a. Ensuite, nous introduisons dans la cellule C₁ du R(+)-limonène et dans C₂ du S(-)-limonène (configuration notée (+,-) dans la suite). Nous obtenons alors une modulation du battement à la fréquence du champ magnétique d'amplitude 350 Hz (figure 24.b). Enfin, les contenus des deux cellules sont permutés (figure 24.c) (configuration (-,+)). La modulation du biais à sensiblement la même amplitude que sur la figure 24.b et est en opposition de phase, en accord avec la formule (II.3) pour l'indice magnétochiral.

Pour obtenir l'indice magnétochiral, nous moyennons ces signaux sur 10 périodes. La figure 25 montre l'évolution simultanée du champ magnétique au centre des cellules et du battement. Comme attendu, les deux

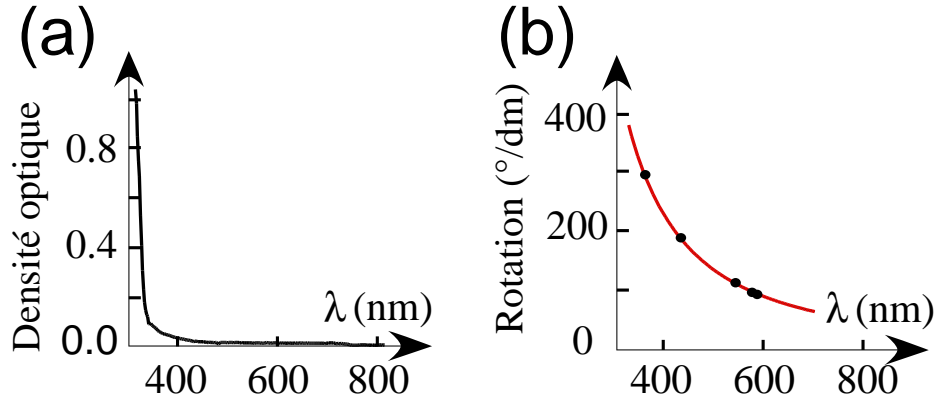


Figure 23 - (a) Spectre d'absorbance d'un centimètre de limonène. (b) Dispersion rotatoire du R(+)-limonène utilisé (les points sont expérimentaux et la courbe en trait plein est un ajustement par une fonction de dispersion habituelle du type $\frac{\theta_0}{\lambda^2/\lambda_0^2-1}$).

signaux évoluent en phase. Ces deux courbes permettent de faire une démodulation du signal à la fréquence de rotation du champ magnétique puis un moyennage sur une dizaine de périodes. Les résultats obtenus pour les deux configurations (+,-) et (-,+) sont résumés sur la figure 26. Cette figure montre une dépendance linéaire entre le champ magnétique et l'indice magnétochiral. Une régression linéaire sur les valeurs expérimentales donne

$$\Delta n_{M\chi} = 6,5 (\pm 2,5) \cdot 10^{-10}/T. \quad (\text{II.22})$$

Le signe du battement permet de conclure que l'indice magnétochiral du R(+)-limonène est négatif quand le champ magnétique et le vecteur d'onde sont de même sens.

La procédure décrite ci-dessus a également été mise en œuvre avec du limonène gauche et droit dont les excès énantiomériques sont divisés par deux. La figure 27 montre que l'indice magnétochiral varie linéairement avec l'excès énantiomérique. Ce résultat est en accord avec la formule (II.1).

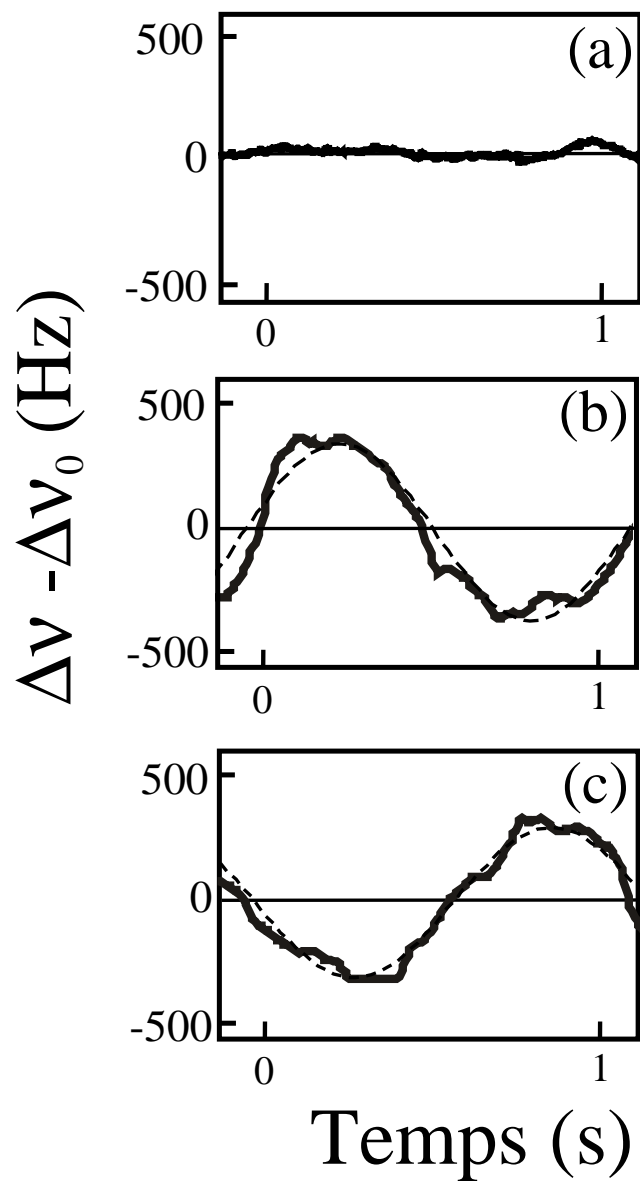


Figure 24 - Fréquence de battement quand (a) les deux cellules contiennent du limonène racémique (ligne de base), (b) C_1 est remplie de R(+)-limonène et C_2 de S(-)-limonène, (c) C_1 est remplie de S(-)-limonène et C_2 de R(+)-limonène. Sur ces figures, la fréquence centrale du battement, $\Delta\nu_0$, a été retranchée. Les courbes pointillées sont des ajustements par une fonction sinusoïdale.

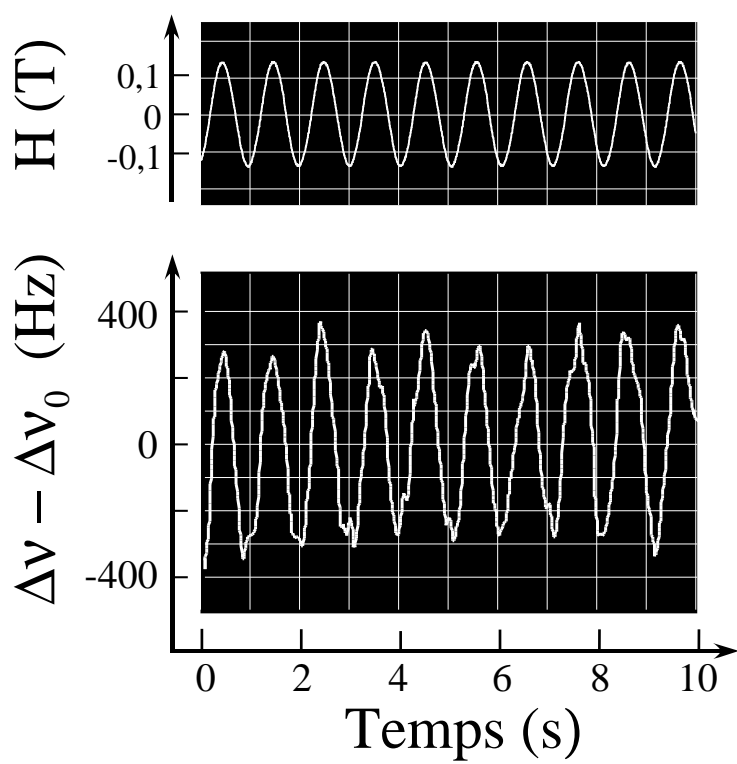


Figure 25 - (a) Champ magnétique au centre des cellules en fonction du temps. (b) Fréquence de battement quand C_1 est remplie de R(+)-limonène et C_2 de S(-)-limonène.

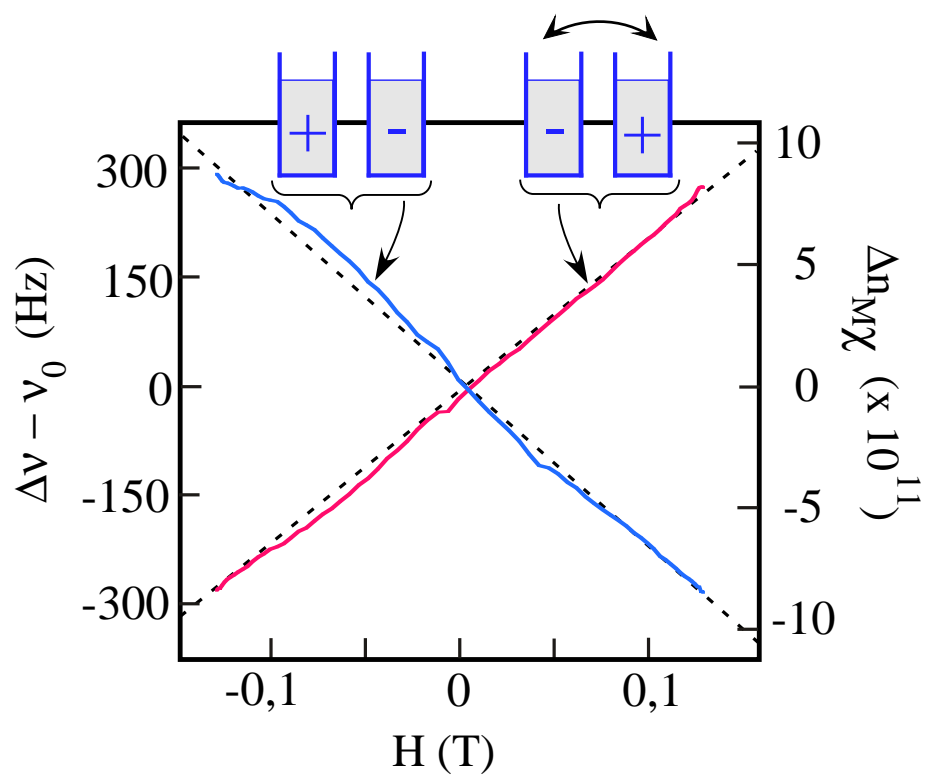


Figure 26 - Indice magnétochiral du limonène en fonction du champ magnétique quand C_1 est remplie de R(+)-limonène et C_2 de S(-)-limonène (configuration (+,-)) et quand les produits sont permutés (configuration (-,+)). Les traits pleins sont des valeurs expérimentales, les traits pointillés des ajustements linéaires.

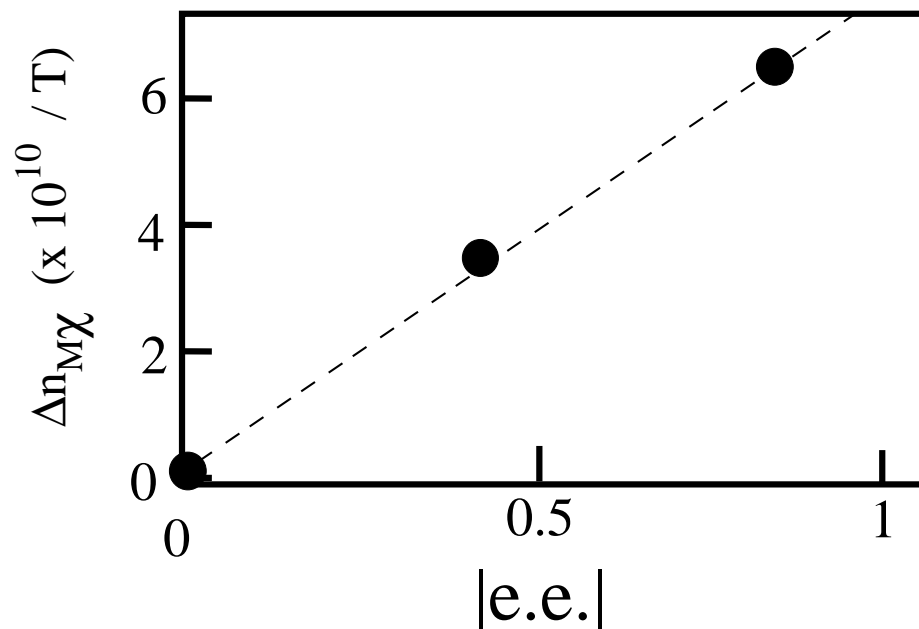


Figure 27 - Indice magnétochiral du limonène en fonction de l'excès énantiomérique ($|e.e.|$). Ligne pointillée : régression linéaire.

A.2 Prévisions théoriques

Pour obtenir une valeur théorique de l'indice magnétochiral, le modèle d'interaction dipolaire présenté dans la première partie est maintenant appliqué au limonène. Les paramètres d'entrée du modèle sont les positions des unités polarisables, leurs polarisabilités et leurs constantes gyrotropiques. Chacun des 26 atomes du limonène constitue une unité indépendante (figure 22).

- Les positions des centres atomiques sont déterminées par un algorithme de minimisation d'énergie (programme MM2 de Chem3DTM pro). Les positions des unités polarisables sont alors ces centres atomiques [44].
- Les polarisabilités des atomes de carbone et d'hydrogène ont été déduites des travaux d'Applequist [59]. Il les a optimisées grâce à la polarisabilité moyenne, l'anisotropie de polarisabilité et l'effet Kerr mesurés et calculés

sur des séries d'halométhanés, aldéhydes, cétones et amides. La série des terpènes auquel appartient le limonène n'ayant pas été traitée explicitement, nous avons pris les polarisabilités des atomes de carbone et d'hydrogène constituant le limonène égales à celles proposées par Applequist pour les séries précédentes.

- Les constantes gyrotropiques ont été fixées à leur valeur donnée par le modèle de l'électron élastiquement lié (équation (I.98) de la partie I).

Le programme de calcul est écrit en Fortran 95. L'étape limitant la vitesse du calcul, l'inversion de la matrice $[\mathbf{A}]$ pour obtenir le tenseur relais $[\mathbf{B}]$ (paragraphe C.1) est réalisée par une décomposition LU [141]. Le programme donne l'indice moyen, l'activité optique, l'effet Faraday et l'indice magnétochiral. Pour le limonène, pour une configuration particulière, le calcul dure une fraction de seconde sur un PC. Les polarisabilités étant mal connues et les vibrations de la molécule n'étant pas prises en compte, nous avons optimisé simultanément l'activité optique, l'effet Faraday et l'indice magnétochiral en autorisant des variations des positions atomiques et des polarisabilités de 10% maximum.

Les positions finalement retenues sont répertoriées dans le tableau 3. Elles ne diffèrent que de 9% des positions des centres atomiques. Les polarisabilités retenues sont, pour les atomes de carbone $\alpha_C = 10,2 \cdot 10^{-3} \text{ nm}^3$ et pour les atomes d'hydrogène $\alpha_H = 2,16 \cdot 10^{-3} \text{ nm}^3$, des valeurs respectivement 5% plus élevée et égales aux valeurs données par Applequist.

Les valeurs théoriques de l'activité optique, de l'effet Faraday et de l'indice magnétochiral obtenues avec ces paramètres ont été rassemblées ci dessous. Pour comparaison, les valeurs expérimentales ont également été

Atome	X (nm)	Y(nm)	Z(nm)
C 1	-0,130	-1,680	0,599
C 2	-1,136	-0,660	-0,268
C 3	-0,218	0,094	-1,452
C 4	1,213	0,6647	-0,885
C 5	3,206	0,917	0,948
C 6	1,798	0,271	0,397
C 7	1,058	-0,810	1,391
C 8	-1,681	1,775	0,900
C 9	-1,988	0,354	0,728
C 10	-3,229	-0,333	1,566
H 11	-2,819	-1,198	2,310
H 12	-4,031	-0,829	0,802
H 13	-3,833	0,466	2,249
Atome	X (nm)	Y(nm)	Z(nm)
H 14	-0,783	2,321	0,327
H 15	-2,325	2,462	1,643
H 16	4,031	0,043	1,117
H 17	3,018	1,478	2,008
H 18	3,681	1,728	0,182
H 19	-0,858	0,984	-1,975
H 20	0,0545	-0,698	-2,334
H 21	1,793	1,452	-1,584
H 22	0,590	-0,205	2,334
H 23	0,394	-2,462	-0,170
H 24	-0,755	-2,355	1,392
H 25	-1,974	-1,328	-0,853
H 26	1,8862	-1,586	1,829

Tableau 3 - Positions des atomes du limonène de la figure 22

reprises entre parenthèses.

	(valeurs théoriques)	(valeurs expérimentales)	
$[\phi_{ao}]$	+ 432	(+154)	(°/dm/(g/cm ³))
$[\phi_F]$	− 46	(−27)	(°/dm/(g/cm ³))/T
$[n_{M\chi}]$	− 0,28.10 ^{−10}	(−3,2.10 ^{−10})	(/(g/cm ³))/T

(II.23)

Les valeurs théoriques sont en accord avec les valeurs expérimentales.

Soulignons que les résultats théoriques donnent également le bon signe, contrairement aux calculs *ab initio* développés par Coriani et *al.*. Notons aussi que les approximations effectuées (polarisabilités isotropes, non prise en compte du facteur de Landé dans les facteurs gyrotropiques, interactions intermoléculaires négligées . . .) peuvent expliquer la différence qui subsiste entre les valeurs expérimentales et théoriques. Par exemple, l'étude des polarisabilités et de l'effet Faraday de séries de molécules terpéniques pourrait fournir des valeurs plus précises de ces constantes améliorant encore l'accord.

A.3 Vérification du caractère scalaire de l'interaction

Le modèle spatial vectoriel a montré que les ondes oscillantes sont polarisées linéairement sur l'axe (Ox) au niveau des cellules (*cf.* paragraphe C.). Cependant, le dispositif étudié autorise, en insérant des lames de phase autour des cellules, la modification locale de l'état de polarisation de l'onde. Or l'indice magnétochiral est un effet indépendant de la polarisation. L'interféromètre *actif* permet donc de tester cette dernière propriété.

Deux lames demi-ondes L₁ et L₂, d'ordre 1 et traitées anti-reflet, sont placées dans la cavité de part et d'autre des cellules. Leurs axes propres sont inclinés d'un même angle γ sur l'axe vertical (Ox) (*cf.* figure 28). Sur les cellules, la polarisation est donc inclinée d'un angle 2γ sur la verticale. Les résultats obtenus pour trois polarisations incidentes à $2\gamma=0^\circ$,

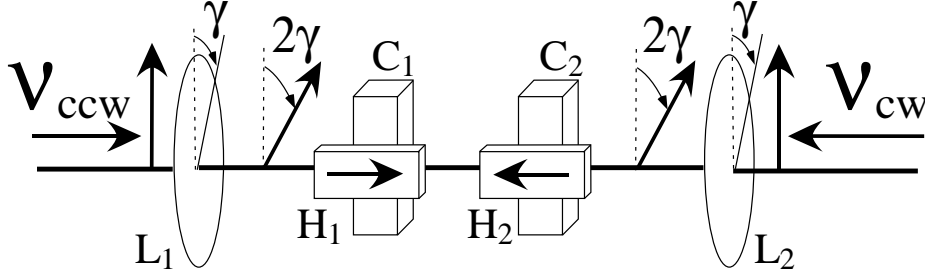


Figure 28 - Schéma de principe du dispositif utilisé pour vérifier l'invariance avec la polarisation de l'indice magnétochiral.

$2\gamma=45^\circ$ et $2\gamma=90^\circ$ sont présentés sur la figure 29. Les lignes de bases sont identiques dans les trois configurations et ont la même allure que celle présentée sur la figure 24 ; elles n'ont donc pas été reportées. Il apparaît clairement que le signal reste inchangé quelque soit la polarisation incidente. Ceci confirme que le signal observé est bien dû à l'interaction magnétochirale. De plus ceci prouve que l'on n'observe pas l'effet systématique identifié au paragraphe C.. En effet, à l'inverse de l'indice magnétochiral, cet effet systématique dépend de la polarisation de l'onde au niveau des cellules. Soulignons enfin que lors de cette thèse, 4 paires de cellules provenant de lots différents ont été utilisées ainsi que deux tubes amplificateurs. Les résultats ont été à chaque fois identiques.

A.4 Dispersion de la réfraction magnétochirale

Les lasers à argon ionisé peuvent osciller sélectivement sur plusieurs raies dans le visible, moyennant l'insertion d'un dispositif dispersif dans la cavité. Une modification de la géométrie de la cavité doit donc permettre de mesurer la *dispersion* de l'indice magnétochiral.

La cavité modifiée, de périmètre 3,4 m, est composée de deux prismes P_1 et P_2 et de deux miroirs sphériques M_1 et M_2 disposés en trapèze (cf. figure 30). Les prismes sont en verre d'indice 1,46 à 514 nm et ont un angle au sommet de 69° afin de les utiliser simultanément à l'angle de Brewster et au minimum de déviation. Ceci minimise leurs pertes pour la polarisa-

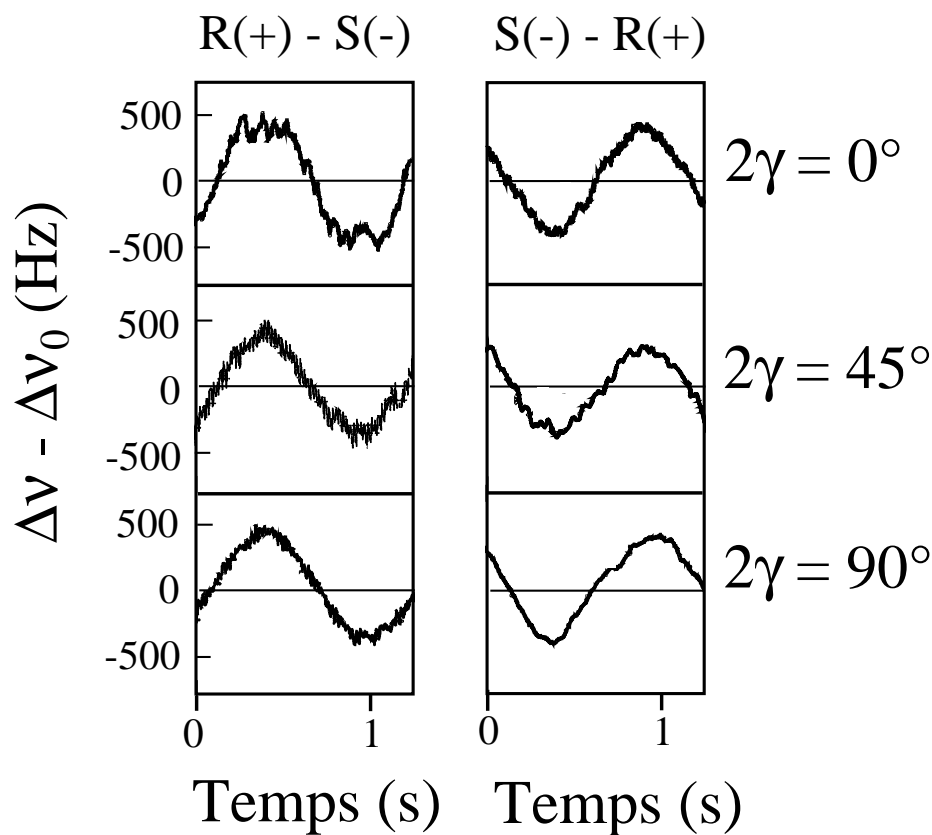
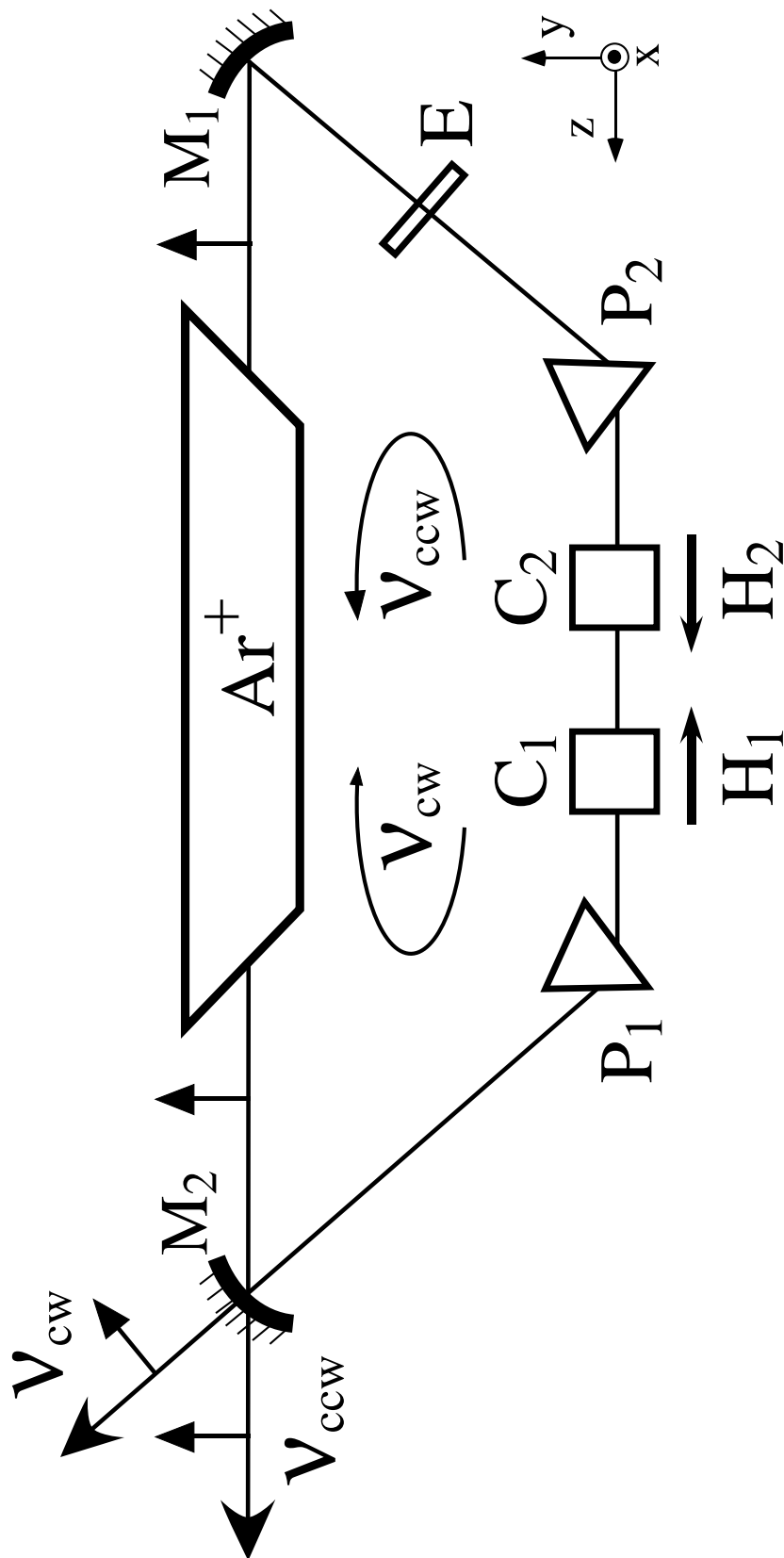


Figure 29 - Résultats des mesures d'indice magnétochiral pour trois polarisations incidentes. Les courbes de gauche sont obtenues avec C_1 remplie de R(+)-limonène et C_2 de S(-)-limonène, les courbes de droite avec les produits permutés. La polarisation sélectionnée est linéaire et inclinée d'un angle 2γ par rapport à l'axe (Ox).

tion dans le plan horizontal (xOz) et augmente la stabilité mécanique du laser. La polarisation devant être horizontale, le tube contenant le milieu amplificateur est tourné de 90° par rapport à la configuration précédente pour faire coïncider les plans de ses fenêtres de Brewster avec la verticale (*cf.* figure 30). Les miroirs ont des rayons de courbure de 6 m et leur coefficients de réflexion de la polarisation P à $\lambda=514$ nm et à l'angle d'incidence 21° sont supérieurs à 99%. L'étalon est conservé dans la cavité. Avec ce dispositif, nous avons obtenu, quand les deux cellules sont placées dans la cavité, l'oscillation bidirectionnelle et monomode longitudinale pour deux longueurs d'onde : 488 nm et 514 nm. Les faisceaux émergeant par le miroir M_2 sont recombinaés sur une photodiode au silicium. Le reste du dispositif d'analyse reste inchangé. Comme dans le montage précédent, on observe un battement entre les deux ondes contrapropageantes. Cependant, sa qualité est inférieure à celle obtenue avec le montage précédent et les deux modes ont tendance à s'accrocher. En effet, la rétro-diffusion semble plus importante. De plus le montage des prismes n'assure pas la même rigidité mécanique que la cavité précédente. Enfin, à cause de la dispersion des prismes, on ne peut pas asservir la longueur de la cavité sur un laser hélium-néon.

Des lignes de bases dont la modulation résiduelle est de l'ordre de 50 Hz ont cependant été obtenues.

Nous avons alors rempli la cellule C_1 de R(+)-limonène et C_2 de S(-)-limonène. Nous avons observé la modulation caractéristique du battement synchrone des aimants pour les deux longueurs d'onde (*cf.* insert de la figure 31). Les produits sont ensuite permutés et l'inversion de signe, déjà vue dans les expériences avec la première cavité, a été observée pour les deux longueurs d'onde. Les résultats obtenus sont alors traités de la même façon que précédemment. On prend finalement la moyenne des valeurs de l'indice magnétochiral déduite des deux expériences effectuées en permutant les énantiomères. Elles sont reportées en fonction du champ magnétique sur la figure 31. Une régression linéaire de ces valeurs montre une excellente proportionnalité entre l'indice mesuré et le champ magnétique. On retrouve, pour 488 nm, une valeur de l'indice magnétochiral compatible



avec la valeur mesurée au paragraphe A. :

$$\Delta n_{M\chi} = 7,7 (\pm 2,5) \cdot 10^{-10}/T. \quad (\text{II.24})$$

À 514 nm on trouve

$$\Delta n_{M\chi} = 5,7 (\pm 2,5) \cdot 10^{-10}/T. \quad (\text{II.25})$$

C'est une valeur inférieure de 25% à la valeur obtenue à 488 nm. La formule de Baranova et Zel'dovich rappelée en introduction de cette partie (II.2) prévoit une augmentation d'un facteur 1,15. L'expérience présentée et cette formule de dispersion de l'indice magnétochiral sont donc en bon accord.

B. Un acide aminé : la proline

B.1 Magnétochiralité de la proline

La magnétochiralité est une interaction évoquée par Wagnière [38] pour expliquer l'origine de l'homochiralité des organismes vivants [24, 142]. La mise en évidence de la magnétochiralité sur des molécules à la base des organismes vivants, comme par exemple un des vingt acides aminés protéiques, serait donc un argument de poids pour soutenir cette hypothèse. D'ailleurs, Wagnière a étudié l'un d'eux, la proline, dans son montage expérimental [40]. La magnétochiralité étant en première approximation proportionnelle à l'activité optique, le critère de choix d'un acide aminé est l'activité optique maximale qu'une solution de cet acide peut atteindre. Dans le tableau 4 les rotations spécifiques, les solubilités et la valeur de l'activité optique maximale que l'on peut atteindre avec les 20 acides aminés protéiques ont été répertoriées. Seule la proline atteint des valeurs proches de celles du limonène (*cf.* figure 32). De plus ses solutions dans l'eau sont transparentes aux longueurs d'onde d'émission du laser à argon ionisé.

Nous disposons des deux énantiomères de la proline sous forme solide avec des puretés et des excès énantiomériques supérieurs à 99% (produits FlukaTM). Les solutions préparées, de volume 1,8 mL, contiennent 1 g de

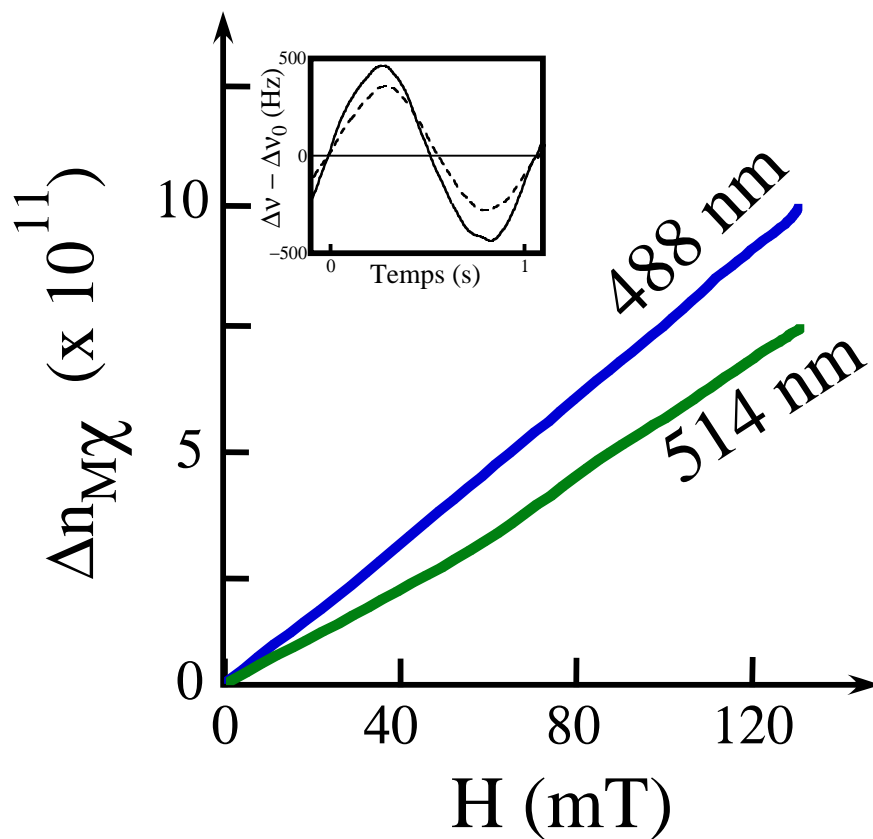


Figure 31 - Indice magnétochiral du limonène en fonction du champ magnétique pour deux longueurs d'onde (514 nm et 488 nm). Insert : Battement en fonction du temps dans la configuration (+,-) pour les deux longueurs d'onde (trait plein : 488 nm, trait pointillé : 514 nm). Figure principale : moyenne des mesures effectuées pour les configurations (+,-) et (-,+) du limonène.

Acide aminé	Rotation spécifique ($^{\circ}/\text{dm}/(\text{g}/\text{cm}^3)$)	Solubilité (g/l)	Activité optique maximale ($^{\circ}/\text{dm}$)
glycine	0	-	0
alanine	+1,8	166	+0,30
valine	+5,6	85	+0,48
leucine	-11,0	24	-0,26
isoleucine	+12,4	40	+0,50
serine	-7,5	270	-2,0
thréonine	-28,5	90	-28,5
cystéine	-16,5	?	
méthionine	-10,0	48	-0,48
acide aspartique	+5,0	4	+0,02
asparagine	-5,1	35	-0,18
acide glutamique	+12,0	7	+0,08
glutamine	+6,3	26	+0,16
lysine	+13,5	420	+5,67
arginine	+12,5	150	+1,9
phénylalanine	-34,5	30	-1,0
tyrosine	0,4	-10	-0,004
tryptophane	-33,7	10	-0,337
histidine	-38,5	400	-15,4
proline	-86,2	1500	-129,3

Tableau 4 - Valeurs des rotations spécifiques (à 589 nm), des solubilités et des rotations maximales que l'on peut obtenir dans l'eau pour les 20 acides aminés naturels à la base des protéines.

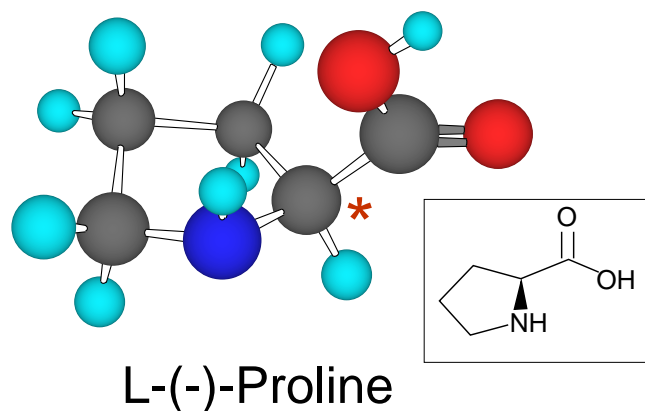


Figure 32 - Représentation en perspective de la molécule de L-(-)-proline. Encart : représentation de Cram.

proline et 1 g d'eau, ce qui correspond à une concentration de 5,4 mol/L. La ligne de base est réglée avec de l'eau pure. Les résultats obtenus avec les cellules de 1 cm de chemin optique sont regroupés sur la figure 33. Comme pour le limonène, on retrouve la modulation caractéristique du battement et l'inversion de signe lorsque l'on permute les deux énantiomères. Nous avons également réalisé des mesures avec des cellules de 0,5 cm de chemin optique. Les signaux démodulés et moyennés suivant le même protocole que pour le limonène (cf. paragraphe A.) sont reportés sur la figure 34. Cette figure montre la dépendance linéaire entre le champ magnétique et l'indice magnétochiral mesuré. On trouve, pour des cellules de 1 cm, une différence de chemin optique de

$$\Delta n_{M\chi} \ell = 9,8 \text{ pm} / \text{T}. \quad (\text{II.26})$$

correspondant à une différence d'indice

$$\Delta n_{M\chi} = 4,9 (\pm 1) \cdot 10^{-10} / \text{T}. \quad (\text{II.27})$$

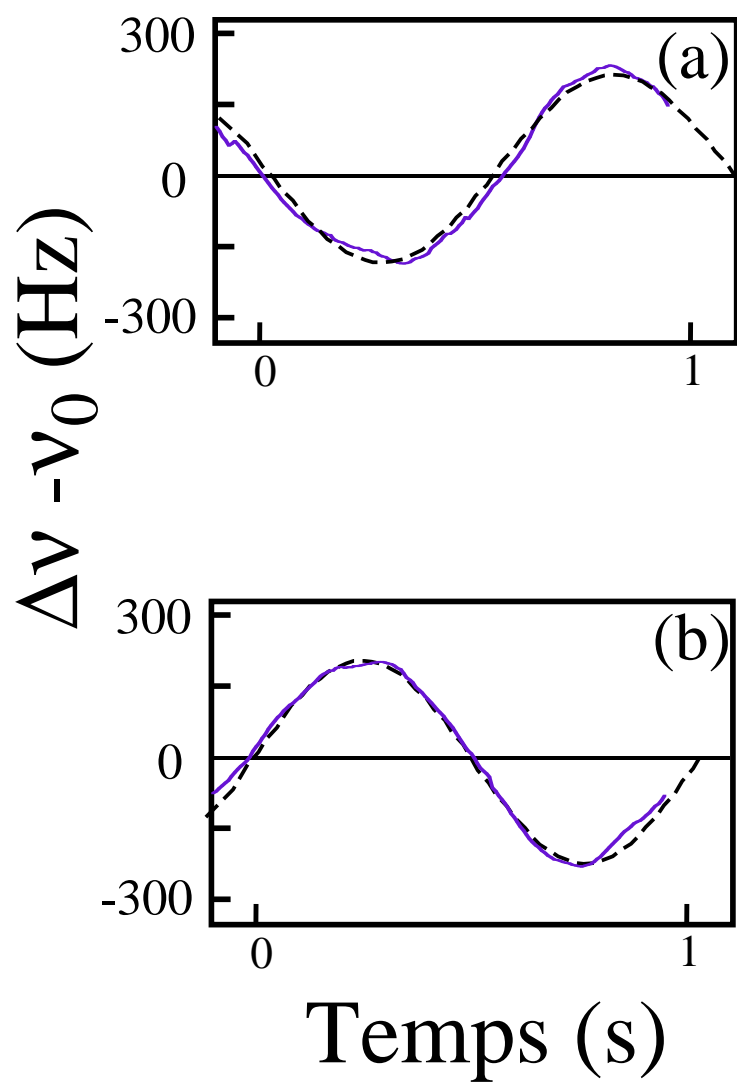


Figure 33 - Indice magnétochiral de solutions de proline à 5,4 mol/L. (a) la cellule C_1 est remplie de D(+)-proline et la cellule C_2 de L(-)-proline. (b) les contenus des cellules sont échangés.

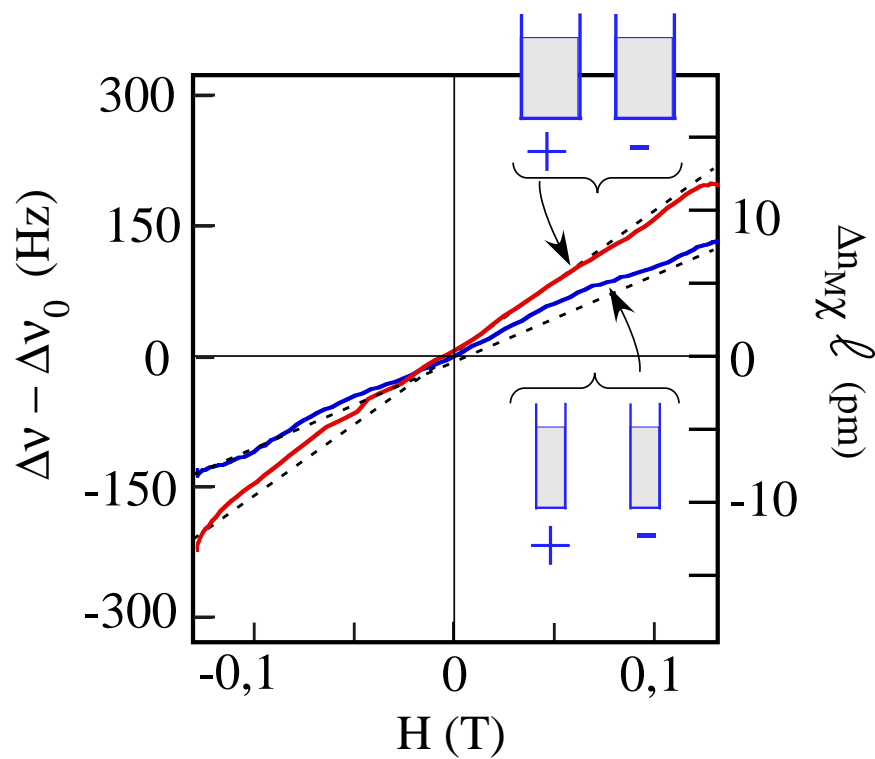


Figure 34 - Différence de chemin optique due à l'indice magnétochiral de solutions de proline à 5,4 mol/L en fonction du champ magnétique mesuré avec des cellules de 0,5 cm et 1,0 cm. Lignes pointillées : régressions linéaires..

Avec les cellules de 0,5 cm on trouve

$$\Delta n_{M\chi} \ell = 5,6 \text{ pm} / \text{T}. \quad (\text{II.28})$$

correspondant à une différence d'indice

$$\Delta n_{M\chi} = 5,6 (\pm 1) \cdot 10^{-10} / \text{T}. \quad (\text{II.29})$$

Les différences de chemin optique des deux mesures sont dans le rapport $1,75 \pm 0,4$. L'effet mesuré est donc bien proportionnel à la longueur d'interaction (*cf.* formule (II.3)). À partir du signe du battement on montre que l'indice magnétochiral de la L(-)-proline est positif quand le champ magnétique et le vecteur d'onde ont le même sens.

Soulignons que nos résultats sont 20 fois plus petits que ceux obtenus dans le groupe de Wagnière [40]. La cause de cette différence n'est pas identifiée actuellement. Cependant, des effets multiplicatifs du même type que l'effet systématique que nous avons décrit au paragraphe précédent (paragraphe C.) pourraient peut-être expliquer cette différence.

B.2 Comparaison aux valeurs théoriques et discussion

Comme pour le limonène, le modèle d'interaction dipolaire est appliqué à la proline. Les 17 atomes de la proline sont considérés comme des unités polarisables. Leurs positions retenues sont indiquées dans le tableau 5 (elles sont 3% inférieures aux positions des centres atomiques déterminées par Chem3DTM pro). Les polarisabilités des atomes de carbone, des atomes d'azote, des atomes d'hydrogène et des atomes d'oxygène respectivement simplement et doublement liés à un atome de carbone ont été fixées à

$$\begin{aligned} \alpha_C &= 9,7 \cdot 10^{-3} \text{ nm}^3 \\ \alpha_N &= 6,2 \cdot 10^{-3} \text{ nm}^3 \\ \alpha_H &= 2,2 \cdot 10^{-3} \text{ nm}^3 \\ \alpha_O \text{ (simple)} &= 5,4 \cdot 10^{-3} \text{ nm}^3 \\ \alpha_O \text{ (double)} &= 3,4 \cdot 10^{-3} \text{ nm}^3. \end{aligned} \quad (\text{II.30})$$

Atome	X	Y	Z
N 1	-0,611	-0,904	0,949
C 2	0,397	-0,559	0,008
C 3	1,513	0,155	0,645
C 4	-0,263	0,256	-1,056
C 6	-1,853	-0,719	0,294
C 7	-1,637	0,492	-0,536
O 5	2,650	0,0630	0,376
O 15	1,093	0,958	1,585
H 8	0,797	-1,470	-0,421
H 9	0,249	1,182	-1,267
H 10	-0,317	-0,311	-1,976
H 11	-2,650	-0,602	1,014
H 12	-2,061	-1,577	-0,331
H 13	-2,374	0,608	-1,317
H 14	-1,651	1,373	0,093
H 16	-0,561	-0,306	1,736
H 17	1,864	1,382	1,922

Tableau 5 - Positions des atomes de la proline de la figure 32

Elles sont toutes à moins de 10% des valeurs proposées par Applequist [102]. Le tableau ci dessous donne les valeurs théoriques et expérimentales de l'activité optique, de l'effet Faraday et de l'indice magnétochiral obtenus.

	(valeurs théoriques)	(valeurs expérimentales)	
$[\phi_{ao}]$	- 77	(-84)	(°/dm/(g/cm ³))
$[\phi_F]$	- 48	(-30)	(°/dm/(g/cm ³)/T
$[n_{M\chi}]$	$2,7 \cdot 10^{-10}$	$(1,0 \cdot 10^{-10})$	(/(g/cm ³)/T

(II.31)

L'accord entre expérience et théorie est bon.

C. La magnétochiralité dans les tartrates de Pasteur ?

C.1 Mise en évidence de l'interaction magnétochirale dans les tartrates de Pasteur

Dans l'introduction générale, nous avons rappelé l'importance des expériences de cristallisation des tartrates effectuées par Pasteur, expériences qui lui ont permis de poser les bases de la stéréochimie. Nous avons aussi rappelé ses tentatives pionnières d'orientation stéréosélective de ces cristallisations à l'aide d'un champ magnétique statique seul. Or, comme nous l'avons indiqué, l'interaction magnétochirale distingue les deux énantiomères d'un composé chiral. Nous nous sommes alors demandé si elle pourrait favoriser la croissance de l'une des formes cristallines au détriment de l'autre. Pour tenter de répondre à cette question, nous nous proposons dans un premier temps de la détecter sur les composés historique de Pasteur : les tartrates.

L'activité optique des tartrates en solution aqueuse dépend très fortement du sel utilisé et de sa concentration [143]. Nous avons sélectionné les sels de tartrates de calcium car, pour des concentrations élevées, ils présentent des activités optiques fortes. Les solutions gauche et droite de tartrate de calcium sont obtenues à partir d'acide tartrique solide L et D (*cf.* figure 35) avec des puretés et des excès énantiomériques de 99% (produits FlukaTM). 5,00 g d'acide tartrique et 2,00 g de chlorure de calcium sont dissous dans 5,00 g d'eau. La dissolution nécessite un passage dans une cuve à ultrasons puis une filtration sur verre fritté. Nous obtenons des solutions très denses et visqueuses. La figure 36 montre l'activité optique de la solution de D-tartrate de calcium obtenue. La solution de L-tartrate a une activité optique opposée à celle du L-tartrate (à mieux que 2% près). À 488 nm, elle vaut $+16^\circ/\text{cm}$. C'est environ un ordre de grandeur de moins que l'activité optique du limonène. L'effet magnétochiral attendu est donc également d'un ordre de grandeur inférieur.

La procédure de mesure de l'indice magnétochiral est la même que celle utilisée pour le limonène et la proline. Dans un premier temps, une ligne de base est réglée avec de l'eau dans les deux cellules. Dans un deuxième

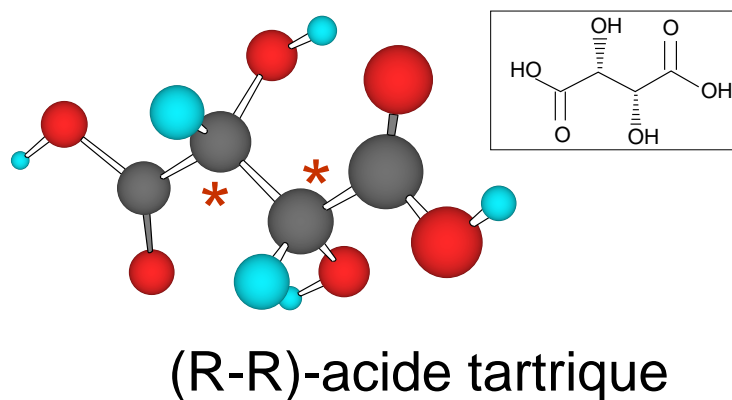


Figure 35 - Représentation en perspective de la molécule de (R-R) acide tartrique. Encart : représentation de Cram.

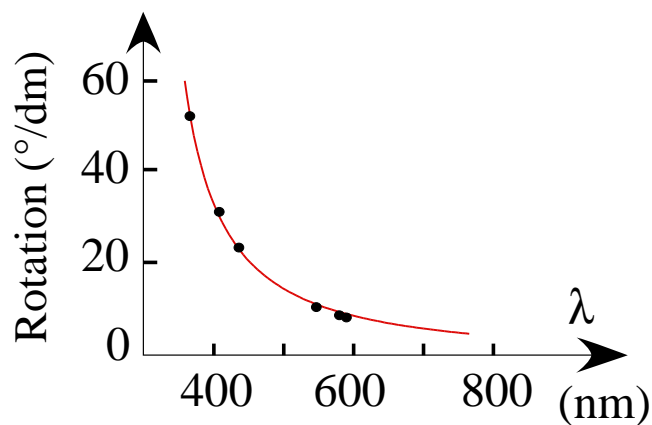


Figure 36 - Rotations de la solution de D-tartrate de calcium décrite dans le texte en fonction de la longueur d'onde. Les points sont des valeurs expérimentales, le trait plein un ajustement par une fonction de dispersion habituelle, du type $\frac{\theta_0}{\lambda^2/\lambda_0^2 - 1}$.

temps, la solution de L-tartrate est délicatement introduite dans la cellule C_1 , la solution de D-tartrate dans la cellule C_2 . Les solutions reposent environ 2h afin que les volutes dues à la viscosité disparaissent. Les signaux obtenus sur quinze périodes de modulation du champ magnétique sont moyennés. Dans un troisième temps, les solutions de tartrate sont retirées des cellules et les cellules rincées abondamment à l'eau. Une nouvelle ligne de base est enregistrée à titre de contrôle. Les deuxième et troisième temps sont alors répétés, les deux solutions de tartrate étant permutées par rapport à la configuration précédente. Les résultats sont reportés sur les figures 37 et 38. La figure 37.a montre que les trois lignes de base sont identiques²⁹. La figure 37.b met en évidence une modulation du battement à la fréquence de rotation des aimants quand les tartrates sont dans les cellules. Le signe de la modulation change quand les composés sont permutés. On obtient donc la signature de la magnétochiralité. La démodulation des signaux conduit à la figure 38. Un ajustement linéaire des courbes obtenues montre une bonne linéarité entre le champ magnétique et $\Delta\nu$. On obtient

$$\Delta n_{M\chi} = 1,8 (\pm 0,6) \cdot 10^{-10} / T. \quad (\text{II.32})$$

Pour comparer ce résultat au modèle d'interaction dipolaire, la valeur de l'indice magnétochiral mesuré pour le tartrate est extrapolée à l'acide tartrique en la multipliant par le rapport des activités optiques des deux composés (*cf.* équation (II.2)). En effet, la prise en compte du solvant dans le modèle présenté n'est pas assez fine pour rendre compte de l'activité optique des tartrates en solution³⁰. Chaque atome constitue une unité polarisable, leurs polarisabilités étant déduites des travaux d'Applequist [102]. Comme pour les molécules précédentes, nous optimisons simultanément l'activité optique, l'effet Faraday et l'indice magnétochiral en permettant aux paramètres d'entrée du modèle de s'écarter de 10% au plus de leur

²⁹Notons que l'échelle des fréquences est divisée par cinq par rapport aux enregistrements relatifs au limonène.

³⁰Rappelons que pour tenir compte du solvant nous nous sommes contenté d'introduire un facteur correctif rendant compte du champ de Lorentz-Lorenz dans les formules établies pour une molécule isolée. Ceci ne peut pas suffire pour rendre compte, par exemple, d'effets aussi violents que le changement de signe de l'activité optique des tartrates observée lorsque la concentration en chlorure de calcium est augmentée.

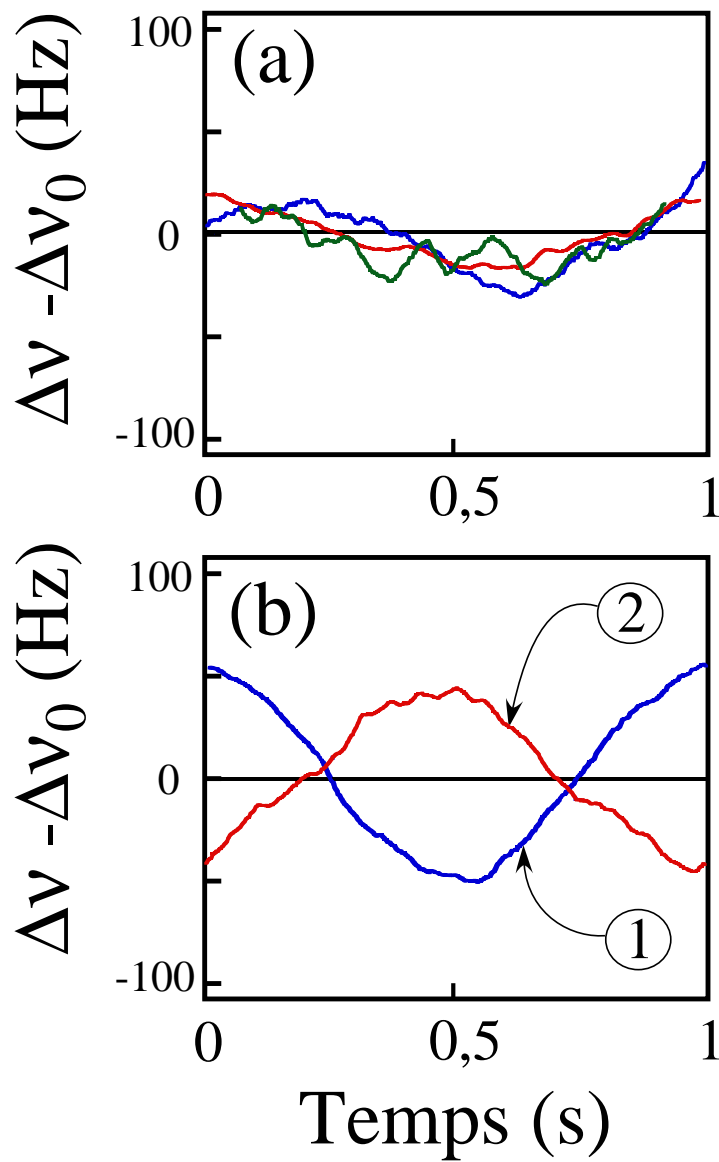


Figure 37 - Signal de battement en fonction du temps quand : (a) les cellules contiennent de l'eau, (b) les cellules contiennent des solutions de tartrates (la courbe 1 correspond à la situation où du L-tartrate est dans la cellule C_1 et du D-tartrate est dans la cellule C_2 , la courbe 2 à la situation dans laquelle les solutions sont permutées.

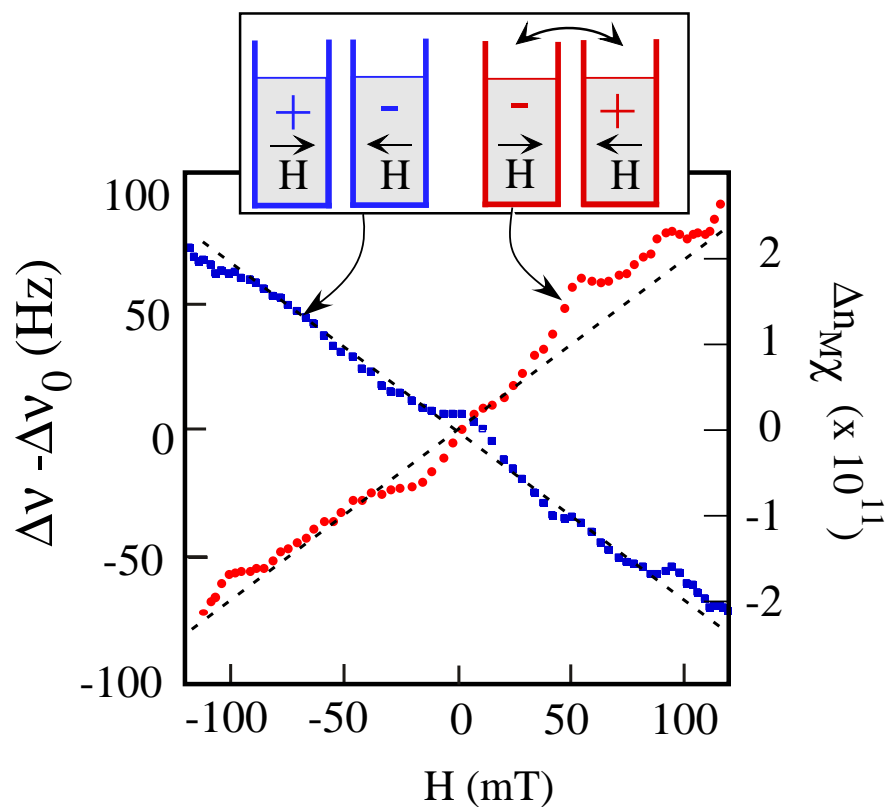


Figure 38 - Indice magnétochiral de solutions de tartrates de calcium en fonction du champ magnétique. Les points sont des valeurs expérimentales et les lignes pointillées des ajustements linéaires. Les carrés correspondent à la situation où du L-tartrate est dans la cellule C_1 et du D-tartrate est dans la cellule C_2 , les ronds à la situation dans laquelle les solutions sont permutées.

Atome	X	Y	Z
C 1	-0,682	0,231	0,585
C 2	0,644	-0,433	0,221
C 3	-1,862	-0,688	0,313
C 7	1,811	0,533	0,349
O 4	-0,832	1,444	-0,158
O 8	0,579	-0,938	-1,115
O 10	2,999	-0,096	0,375
O 13	-2,992	-0,262	0,902
O 9	1,707	1,733	0,441
O 12	-1,809	-1,702	-0,341
H 14	-3,677	-0,908	0,661
H 19	-0,056	1,967	-0,039
H 20	-0,191	-1,477	-1,193
H 5	-0,676	0,500	1,667
H 6	0,819	-1,301	0,899
H 11	3,668	0,604	0,457

Tableau 6 - Positions des atomes de l'acide tartrique de la figure 35

valeur nominale. Les positions retenues sont reportées dans le tableau 6 et les polarisabilités pour les atomes de carbone, d'hydrogène, d'oxygène simplement lié et d'oxygène d'oublement lié valent respectivement :

$$\begin{aligned}
 \alpha_C &= 9,84 \cdot 10^{-3} \text{ nm}^3 \\
 \alpha_H &= 2,16 \cdot 10^{-3} \text{ nm}^3 \\
 \alpha_O \text{ (simple)} &= 5,26 \cdot 10^{-3} \text{ nm}^3 \\
 \alpha_O \text{ (double)} &= 3,32 \cdot 10^{-3} \text{ nm}^3.
 \end{aligned}
 \tag{II.33}$$

On obtient alors

	(valeurs théoriques)	(valeurs expérimentales)	
$[\phi_{ao}]$	+ 10,6	(+12,4)	(°/dm/(g/cm ³))
$[\phi_F]$	− 42	(−27)	(°/dm/(g/cm ³))/T
$[n_{M\chi}]$	− 2,8.10 ^{−11}	(−9.10 ^{−11})	(/(g/cm ³))/T

(II.34)

L'accord entre valeurs expérimentales et théorique est bon.

C.2 Cristallisation énantiosélective gouvernée par la magnétochiralité ?

L'interaction magnétochirale existe dans les tartrates de Pasteur. Les relations de Kramers-Kronig impliquent que l'effet existe donc également en absorption [39]. Peut-on alors tirer parti de cette absorption énantiosélective pour favoriser la cristallisation d'un des énantiomères de tartrates ? Pour aborder cette discussion nous posons les deux questions préalables suivantes :

1. Quelle source lumineuse correspond au dichroïsme magnétochiral maximal ?
2. Est-il possible aujourd'hui de reproduire le dédoublement spontané de Pasteur ?

Sélection de la source lumineuse. C'est l'absorption différente de lumière par les deux énantiomères de tartrate soumis à un champ magnétique qui pourrait induire leur cristallisation sélective. Par analogie avec le facteur de Kuhn g qui gouverne l'efficacité des réactions dirigées par l'absorption différentielle de lumière *polarisée circulairement* [144], on définit un *facteur d'anisotropie magnétochirale* $g_{m\chi}$ par [145]

$$g_{m\chi} = 2 \frac{\alpha_D(\vec{H} \uparrow \uparrow \vec{k}) - \alpha_L(\vec{H} \uparrow \uparrow \vec{k})}{\alpha_D(\vec{H} \uparrow \uparrow \vec{k}) + \alpha_L(\vec{H} \uparrow \uparrow \vec{k})}. \quad (\text{II.35})$$

Dans cette équation, α est le coefficient d'extinction de la solution. D et L se rapportent aux tartrates D et tartrates L respectivement. $\vec{H} \uparrow \uparrow \vec{k}$ désigne la situation dans laquelle le champ magnétique et le vecteur d'onde sont de mêmes sens. L'extension du modèle phénoménologique de Zel'dovich à l'absorption conduit à [146, 147]

$$g_{m\chi} \simeq \frac{|e|H}{2\pi mc\alpha_M} \frac{\partial \lambda^2 \Delta\alpha_M}{\partial \lambda}. \quad (\text{II.36})$$

Dans cette équation, α_M est le coefficient d'extinction moyen de la solution et $\Delta\alpha_M$ son dichroïsme circulaire.

Le coefficient d'extinction molaire et le dichroïsme circulaire molaire dans l'UV sont enregistrés avec un spectrophotomètre et un dichrographe, tous les deux maintenus sous azote (*cf.* figure 39.a). À partir de ces valeurs, l'application de la formule (II.36) donne le spectre de $g_{M\chi}$ (*cf.* figure 39.b). $g_{M\chi}$ montre un pic marqué à 235 nm. Son maximum vaut $g_{M\chi}^{max} = 8.10^{-6}/T$.

Rikken et Raupach ont réussi, grâce à la magnétochiralité, la photorésolution d'une solution ayant un facteur d'anisotropie magnétochirale de 2.10^{-5} sous un champ magnétique de 1 T. Cependant, le système qu'il étudient est connu pour avoir une barrière énergétique entre les deux énantiomères particulièrement faible, le composé racémisant même à température ambiante [146]. Ce n'est pas le cas avec les tartrates. Les facteurs de Kuhn g permettant des photolyses énantiosélectives par lumière polarisée circulairement varient en général entre 10^{-2} et 10^{-1} (références [144, 148] par exemple). La valeur $g_{M\chi}^{max}$ trouvée pour les tartrates est donc nettement inférieure pour des champs de l'ordre du Tesla. L'efficacité d'une photorésolution des tartrates sera donc très faible.

Cependant, les cristallisations sont des processus efficaces pour amplifier de faibles excès énantiomériques [149]. Il a même été montré que dans certains cas (par exemple celui du chlorate de soude), en agitant fortement, il est possible d'amplifier des fluctuations statistiques de concentration [150, 151, 152]. La sensibilité des cristallisations à de faibles excès énantiomériques a de plus été observée en particulier sur les tartrates [153]. Malgré la faible valeur du facteur d'anisotropie, il est donc envisageable de

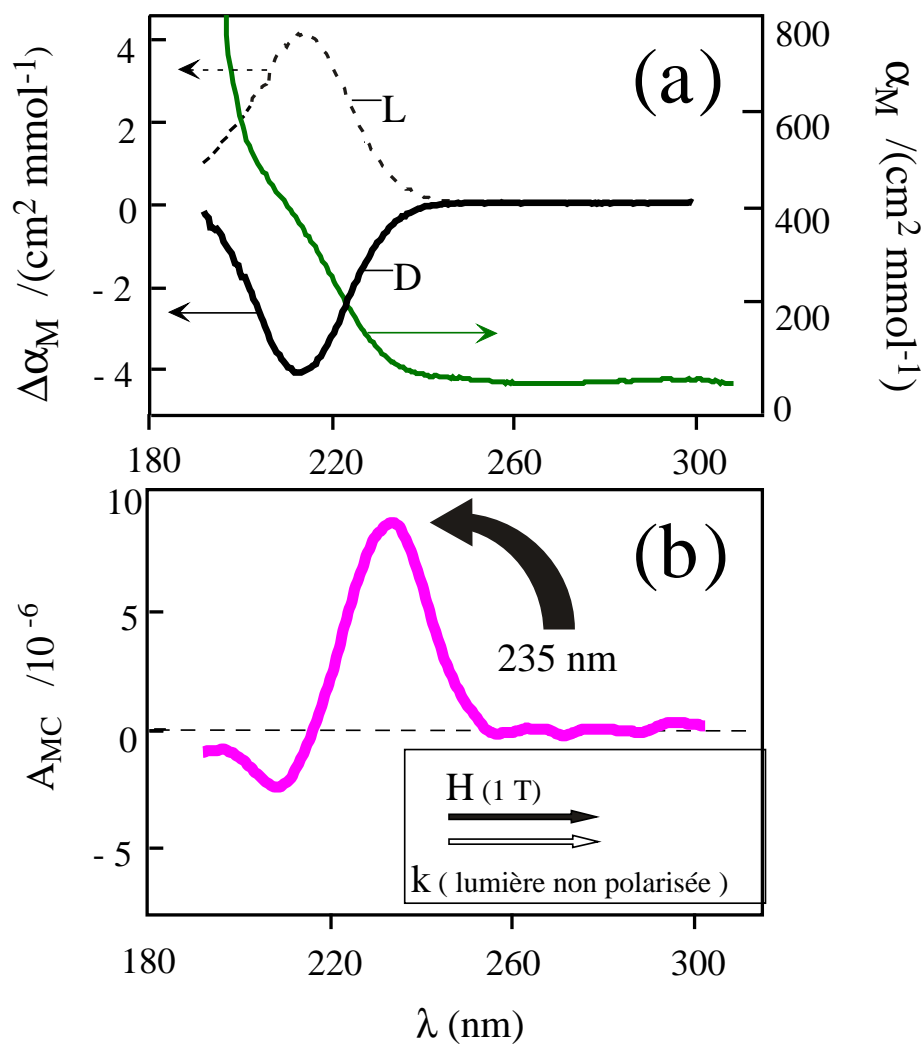


Figure 39 - (a) Coefficient d'extinction molaire α_M et de dichroïsme circulaire molaire $\Delta\alpha_M$ pour des solutions de tartrates de calcium ($1,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$ dans l'eau). Ligne continue : D-tartrate, ligne pointillée : L-tartrate. (b) Valeur déduite pour le coefficient d'anisotropie magnétochirale en absorption dans les tartrates pour un champ de 1 T et pour \vec{H} et \vec{k} parallèles.

profiter de l'effet de levier de la cristallisation pour l'orienter spécifiquement. Pour cela, l'utilisation des sources laser UV disponibles actuellement semble la plus favorable. En effet, la taille limitée du faisceau et la puissance lumineuse importante peuvent favoriser localement la formation de zones où la différence de concentration entre les deux énantiomères serait la plus forte. Ceci peut créer des zones de nucléation où l'excès énantiomérique est suffisant pour initier une cristallisation très fortement orientée [154, 155]³¹. Par ailleurs, en irradiant une solution diluée de tartrate de soude et d'ammonium avec les sources UV disponibles au labo (lampe au deutérium, laser excimère KrF à 248 nm, laser à argon ionisé doublé à 244 nm), nous avons vérifié que leur destruction est lente à l'échelle de temps des cristallisations (au moins quelques heures).

Essais de cristallisation des tartrates. Pasteur a observé les premiers dédoublements spontanés de cristaux grâce aux tartrates doubles de sodium et d'ammonium. Malgré la célébrité de cet exemple, très peu de protocoles précis conduisant à ce dédoublement sont disponibles dans la littérature. Outre les publications originales de Pasteur qui ne fournissent pas de mode opératoire précis [7], citons tout de même les travaux de Kovacs [158], et les articles historiques de Jean Jacques [159], de Kauffman et Myers [160, 161] et de Tobe [162]. L'obtention de cristaux séparés et énantiomériquement enrichis dans un premier temps, puis leur tri dans un deuxième temps, est très délicate³². En particulier, le démarrage de la cristallisation est très sensible aux conditions extérieures et à d'éventuelles impuretés. Ainsi parmi plusieurs échantillons d'une même solution saturée, laissés à cristalliser dans des béchers identiques sur une même paillasse,

³¹Notons par ailleurs que curieusement, l'irradiation par des longueurs d'onde en dehors des bandes d'absorption, par un laser pulsé et polarisé à 1,06 μm par exemple, permet aussi d'initier la nucléation de certains composés comme par exemple la glycine ou l'urée [156, 157]. Il a été montré que l'effet est dû à une orientation des molécules par la lumière.

³² Jean Jacques avertit ainsi son lecteur : « Aux esprits curieux qui voudraient se rendre compte par eux-mêmes de la performance que représente la découverte d'apparence si évidente du jeune Pasteur, je conseille d'essayer d'observer l'hémiédrie du tartrate de sodium et d'ammonium. » [159]

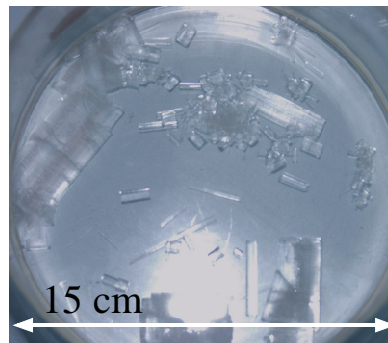
on observe aussi bien la formation de cristaux que des prises en masse³³. Nous donnerons donc simplement quelques indications des conditions qui nous ont parues favorables au dédoublement.

Les plus beaux cristaux ont été obtenus par le mélange suivant : 8,2 g de pastilles de soude sont dissous dans 12,0 g d'eau. La solution obtenue est ramenée à température ambiante. Dans un autre bécher, 18,0 g d'eau sont versés sur 30 g d'acide tartrique racémique. La dissolution est incomplète. On ajoute alors la soude puis, progressivement, de façon à éviter que la solution ne s'échauffe trop, on ajoute 40 mL d'ammoniaque à 25%. La dissolution est alors complète et sa température de l'ordre de 40 à 50 °C. On la filtre sur du coton quand elle est encore chaude et elle tombe directement dans un cristalliseur où elle finit de refroidir. Pendant la dissolution, on observe en général un dégagement d'ammoniaque. Cette déperdition est compensée à la fin en ajoutant 2 à 3 mL d'ammoniaque directement dans le cristalliseur. C'est une technique qu'utilisait Pasteur qui remarque aussi, dans un compte rendu de 1850, qu'un léger excès d'ammoniaque favorise la cristallisation [164]. La solution est laissée à l'air libre dans le cristalliseur dans une pièce à 20 °C. Les plus beaux cristaux sont obtenus quand la cristallisation commence au bout d'un à deux jours. Au delà, si rien ne se passe, l'ensemble finit en général par prendre en masse. De même, quand les premiers cristaux apparaissent trop tôt (au bout de la première heure), nous n'avons jamais observé de séparation des énantiomères. Les choix de la taille du cristalliseur et de l'endroit où il est posé, conditions qui fixent la vitesse d'évaporation, sont cruciaux. Un cristalliseur de 15 cm de diamètre contenant environ 15 mm de solution a donné les meilleurs résultats. La taille des cristaux varie de quelques millimètres à 1 ou 2 cm au bout de trois à cinq jours (voir photographie d'un des cristaux obtenus, figure 40.a).

Dans une deuxième étape, il faut pouvoir trier les cristaux. Sur la même figure 40 nous avons repris une planche publiée par Pasteur qui lui permettait de séparer les cristaux gauches des cristaux droits. Pour notre part, nous avons des difficultés pour identifier avec assurance nos cristaux aux dessins de Pasteur. Nous les avons donc triés suivant deux

³³ Kaufmann et Myers nous ont indiqué, dans une correspondance privée, avoir rencontré des difficultés similaires « [...] this led us to believe the key was dust in the laboratory or an open window [163] ».

(a)



(b)



(c)

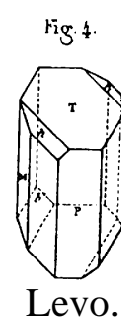
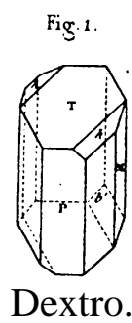


Figure 40 - (a) Photographie d'un cristalliseur où des cristaux de tartrates se sont formés. (b) Photographies de deux cristaux sortis de ce cristalliseur, l'un de L-tartrate (à gauche) et l'autre de D-tartrate (à droite). (c) Planche extraite d'un mémoire de Pasteur décrivant les mêmes cristaux [7].

autres méthodes :

1. La mesure du signe de l'activité optique de solutions obtenues en dissolvant séparément les cristaux.
2. Une méthode chimique due à Jungfleish [165] qui, plus précisément, exploite la différence de solubilité entre les racémates et les produits énantiomériquement purs. On prépare deux solutions tests T_g et T_d qui contiennent respectivement 2 g d'acide tartrique gauche (resp. droit) et 1,5 g de chlorure de calcium dissous dans 5 g d'eau. Deux petits morceaux d'un cristal sont alors prélevés à l'aide d'un cutter et dissous dans deux gouttes d'eau sur des lames porte-objet. Une goutte de la solution test T_g est ajoutée à l'une des solutions formées et une goutte de la solution test T_d à l'autre solution. Si le cristal ne contient que du tartrate de sodium et d'ammonium droit (resp. gauche), alors la goutte à laquelle a été ajouté du tartrate de calcium gauche (resp. droit) précipite immédiatement. L'autre goutte reste claire. Si les deux gouttes précipitent, c'est que le cristal est un racémate.

Cette dernière méthode est beaucoup plus rapide que la première. Elle a alors permis de déterminer facilement la chiralité de nombreux cristaux. Ainsi, par exemple, au cours d'une cristallisation nous avons extrait 53 cristaux. Parmi eux 24 se sont révélés être droits (45,3%), 23 gauches (43,4%) et 6 racémiques (11,3%). En masse, il y avait 2,516 g de cristaux droits (41,7%), 2,564 g de cristaux gauches (42,5%) et 0,953 g de racémique (15,8%). Ceci est conforme à ce qui est attendu en l'absence d'influence dissymétrique.

Malheureusement, nous n'avons pas réussi à trouver un protocole permettant d'obtenir systématiquement ce type de résultat. En particulier, nous avons souvent obtenu 100% de cristaux gauches sans comprendre l'origine de cette cristallisation sélective. Nous avons néanmoins essayé de réaliser une cristallisation sous UV et champ magnétique statique. Nous nous sommes heurté au même problème. Notre procédure de cristallisation doit donc être améliorée.

Conclusion de la deuxième partie

En conclusion, nous avons montré que l'utilisation d'un interféromètre actif en anneau à argon ionisé permet la mesure intracavité de l'indice magnétochiral. L'interféromètre est calibré sur deux autres effets non réciproques. Nous avons vérifié les propriétés de symétrie de la magnétochiralité. Ainsi, nous avons montré qu'il change de signe avec la chiralité, croît proportionnellement à l'excès énantiomérique, est linéaire avec le champ magnétique et suit une loi de dispersion compatible avec la loi prévue en $1/\lambda^2$. Nous avons également montré que le signal obtenu est invariant avec la polarisation ce qui nous permet de rejeter tout effet systématique dû à des biréfringences résiduelles dans le verre des cellules. L'interféromètre actif en anneau est donc un outil particulièrement adapté pour cette mesure. En particulier il permet de tester l'influence de paramètres inaccessibles aux interféromètres passifs décrits sur la figure 5 comme par exemple l'indépendance de la mesure avec la polarisation ou la dispersion.

De plus, des applications numériques du modèle d'interaction dipolaire décrit dans la partie I donnent un bon accord entre les valeurs mesurées et les valeurs théoriques. Ce modèle décrit donc correctement l'interaction magnétochirale. Une connaissance plus précise des polarisabilités et des constantes gyrotropiques des atomes, déduites de mesures systématiques de l'effet Faraday de séries de molécules voisines de celles étudiées permettrait d'améliorer encore cet accord. Ceci nécessite une étude plus exhaustive de l'interaction magnétochirale de séries de molécules. Le modèle pourrait alors être utilisé pour rendre compte de l'indice magnétochiral de

macromolécules biologiques.

Enfin, nous avons montré que l'interaction magnétochirale existe effectivement dans les tartrates de Pasteur. Cependant, des difficultés pour reproduire l'expérience de cristallisation historique de Pasteur nous ont empêché de mener une expérience de cristallisation sélective à son terme avec les tartrates. D'autres essais que nous avons effectués en collaboration avec Jeanne Crassous de l'École Normale Supérieure de Lyon sont rapportés dans l'annexe **F**. En effet, même si l'effet reste faible, grâce à l'effet de levier des cristallisations, nous pensons qu'il est possible d'induire une cristallisation sélective assistée par champ magnétique sous lumière UV.

Troisième partie

Magnétochiralité extrinsèque

Introduction de la troisième partie

Comme rappelé dans l'introduction générale, l'interaction magnétochirale comporte deux aspects, l'indice magnétochiral et l'absorption magnétochirale. Jusqu'à présent, l'indice a été privilégié afin de comprendre plus facilement le phénomène. Dans ce cadre, un modèle en accord avec l'expérience a été proposé. Il montre que la magnétochiralité résulte d'une interaction entre la chiralité de la molécule considérée et les propriétés magnétiques de ses constituants. Rappelons que le modèle redonne, moyennant certaines approximations détaillées dans la partie I, les résultats obtenus par Baranova et Zel'dovich [35] : la composante de la permittivité responsable de l'indice magnétochiral s'écrit

$$\epsilon'_{m\chi}(\omega) = n_{m\chi}^2 = \Omega_L \cdot \frac{\partial (\epsilon'_{ao}/k)}{\partial \omega} \cdot k. \quad (\text{III.1})$$

où k est le vecteur d'onde, ϵ'_{ao} est la composante supplémentaire de la permittivité pour une onde droite due à l'activité optique et $\Omega_L = -eH^s/2m$ est la fréquence de Larmor. Deux paramètres gouvernent donc l'amplitude de l'indice magnétochiral : la dérivée de l'activité optique par rapport à la fréquence optique d'une part, l'effet du champ magnétique sur les propriétés optiques d'autre part, paramètre qui apparaît ici sous la forme de la fréquence de Larmor. À partir des résultats de [35], il est possible d'établir une relation analogue pour l'absorption [166] :

$$\epsilon''_{m\chi}(\omega) = \Omega_L \cdot \frac{\partial (\epsilon''_{ao}/k)}{\partial \omega} \cdot k. \quad (\text{III.2})$$

où ϵ''_{ao} désigne la partie de la permittivité responsable du dichroïsme circulaire naturel. Les deux fonctions ϵ'_{ao} et ϵ''_{ao} sont liées par une relation de type Kramers-Kronig [31]. Remarquons que la relation de passage entre les parties réelle et imaginaire de l'interaction magnétochirale n'utilise que l'activité optique et le dichroïsme circulaire naturel ; les autres paramètres, en particulier la fréquence de Larmor, restent inchangés.

À partir de ces formules, il est prévu que l'effet magnétochiral soit toujours très faible. Ainsi, l'orientation de réactions photochimiques par champ magnétique et lumière non polarisée serait 1000 fois moins efficace que les réactions utilisant de la lumière polarisée circulairement [38, 146, 167]. Ceci a été confirmé expérimentalement [145].

Dans le cadre de l'étude de ces réactions photochimiques, quand une molécule a été choisie, plus aucun contrôle n'est possible sur la deuxième partie de la formule (III.2), c'est-à-dire la dispersion du dichroïsme circulaire naturel $\frac{\partial(\epsilon''_{ao}/k)}{\partial\omega}$. Par contre, l'effet d'un champ magnétique sur les propriétés optiques du milieu n'est pas figé : la réponse de la matière à un champ magnétique et les propriétés magnéto-optiques qui en découlent dépendent fortement de sa composition, à la fois pour leur signe et leur amplitude [143]. Par exemple, Verdet a montré que l'effet Faraday d'un mélange de liquides est en première approximation égal à la somme, pondérée par leurs concentrations, des effets Faraday de ses constituants [168, 169, 170]. Dans le cas des solides, on retrouve cette règle de somme. Des expériences réalisées à Corning et au laboratoire [171, 172] ont montré que lorsque des ions paramagnétiques de terres rares sont introduits dans des verres diamagnétiques, les contributions diamagnétiques et paramagnétiques, notées (d) et (p), peuvent être séparées en suivant la description du magnétisme de Van Vleck [83] et se somment suivant la loi

$$[\phi_F(d+p)] = \frac{N [\phi_F(d)] + N' [\phi_F(p)]}{N + N'}. \quad (\text{III.3})$$

Dans cette équation, $[\phi_F(d)]$ et $[\phi_F(p)]$ sont respectivement les effets Faraday spécifiques dus aux atomes du verre et aux ions de terre rare, N et N' sont leurs concentrations. Les expressions quantiques de la susceptibilité magnétique des ions terres rares établie par Van Vleck [83]

montrent que, comme leur effet Faraday, elles sont opposées aux susceptibilités diamagnétiques et pour certains ions, beaucoup plus fortes. Ceci permet d'inverser et d'amplifier l'effet Faraday du verre par dopage. Ces verres sont alors particulièrement utiles pour la réalisation d'isolateurs optiques [173, 174, 175, 176]. Serait-il possible, en modifiant le magnétisme du milieu, comme pour l'effet Faraday, de modifier, voire d'amplifier la magnétochiralité ?

Cette question sera abordée en étudiant la magnétochiralité de plusieurs mélanges contenant des composés chiraux et achiraux de magnétismes différents. Dans le premier chapitre, nous chercherons à mettre en évidence une composante *extrinsèque* à la magnétochiralité, c'est-à-dire une composante due au magnétisme des constituants *achiraux* des mélanges étudiés. Celle-ci se superposerait à la composante *intrinsèque*, c'est-à-dire à la magnétochiralité due au magnétisme propre de la molécule chirale qui a été étudiée dans la partie II. En particulier, des solutions dopées par des ions paramagnétiques seront étudiées expérimentalement. Comme précédemment, l'attention sera portée à la partie en réfraction de l'interaction. Si la barrière du magnétisme intrinsèque des molécules chirales pouvait être dépassée, on pourrait étendre les possibilités de chimie sélective contrôlée par champ magnétique. Le deuxième chapitre, est consacré à une discussion prospective dans laquelle il est envisagé de «*doper*» la magnétochiralité de molécules biologiques par des particules très fortement magnétiques, comme des ferrofluides par exemple.

Chapitre 1

Mise en évidence expérimentale de la magnétochiralité extrinsèque

Dans la partie II, les indices magnétochiraux de trois liquides ont été mis en évidence expérimentalement : ceux du limonène pur et ceux des solutions de proline et d'acide tartrique dans l'eau. Ceci permet d'envisager à la fois des mélanges avec des solvants organiques, qui sont pour la plupart diamagnétiques, et des dissolutions d'ions, qui peuvent être paramagnétiques.

Les résultats expérimentaux décrits dans ce chapitre ont été obtenus en utilisant l'interféromètre actif à cavité rectangle de la partie précédente.

A. Modification de l'indice magnétochiral par un solvant diamagnétique

À partir de mesures sur le limonène, il a été montré dans la partie II, que le remplacement de la moitié du limonène gauche ou droit par du limonène racémique diminue d'un facteur 2 l'indice magnétochiral du liquide (*cf.* figure 27). S'il existe une composante extrinsèque à la magnétochiralité, et si l'indice magnétochiral suit une loi d'additivité des mélanges analogue à celle de la rotation Faraday, alors la reprise de ces expériences

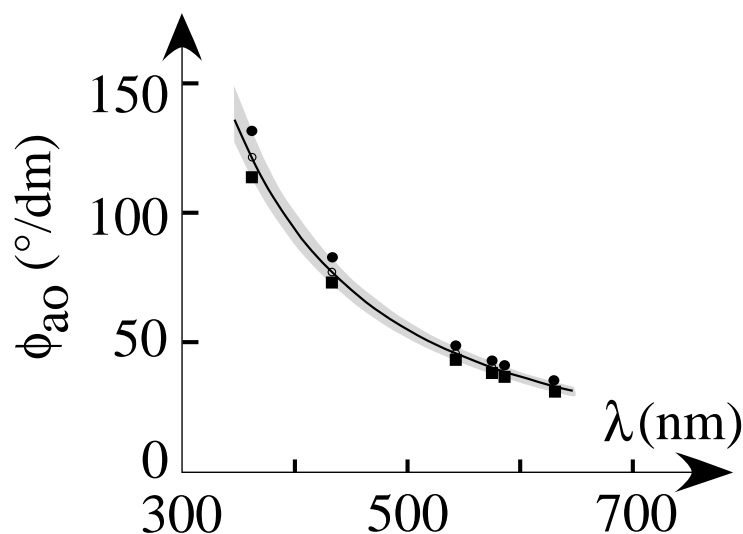


Figure 41 - Activité optique du limonène d'excès énantiomérique 50% (●) et des mélanges équimolaires d'isopropanol et limonène (○) et de toluène et limonène (■). La zone grisée correspond à des écarts relatifs d'activité optique inférieurs à 10%. Les faibles différences entre les activités optiques des différents mélanges permettra d'isoler directement la contribution du magnétisme extrinsèque à l'indice magnétochiral des mélanges.

en remplaçant le limonène racémique par un solvant achiral qui aurait des effets magnétiques plus forts que ceux du limonène devrait augmenter l'indice magnétochiral dans le rapport des effets magnétiques. De même, si les effets magnétiques du solvant achiral étaient plus faibles, l'indice magnétochiral diminuerait et s'ils étaient identiques à ceux du limonène, l'indice magnétochiral resterait inchangé.

L'effet Faraday servira ici de signature de l'amplitude des effets magnétiques. Pour tester expérimentalement l'hypothèse proposée, deux solvants ont été sélectionnés : l'isopropanol, dont l'effet Faraday est seulement 10% plus faible que celui du limonène, et le toluène, dont l'effet Faraday est 80% plus élevé que celui du limonène³⁴. Nous avons préparé du limonène gauche et droit d'excès énantiomérique 50%, notés L(-) et L(+), des mé-

³⁴Toutes les mesures d'effet Faraday des composés étudiés dans ce chapitre ont été réalisées en utilisant un polarimètre qui sera décrit au chapitre suivant.

langes équimolaires de limonène gauche ou droit avec de l'isopropanol, notés I(-) et I(+) et des mélanges équimolaires de limonène gauche ou droit avec du toluène, notés T(-) et T(+). Les effets Faraday des mélanges I et T sont respectivement égaux et 40% plus élevés que celui du limonène pur. Leurs activités optiques, mesurées au moyen d'un polarimètre commercial (Perkin-Elmer 341) sont reportées sur la figure 41. Elles sont égales, ce qui permettra d'isoler directement l'incidence du magnétisme sur l'indice magnétochiral. En particulier, s'il ne jouait aucun rôle, l'indice magnétochiral devrait être le même pour les trois mélanges.

En utilisant la même procédure que celle décrite dans la partie II, l'indice magnétochiral du limonène pur est mesuré. Ils fournissent le signal de référence. Sans modifier le réglage de l'interféromètre ni la position des cellules, l'indice magnétochiral du mélange de limonène et d'isopropanol est mesuré : les modulations du battement obtenues dans les configurations (I(+),I(-)) puis (I(-),I(+)) ont été enregistrées successivement et sont reportées sur les figures 42.a et 42.b. On retrouve les modulations caractéristiques du battement et on vérifie qu'elles changent de signe quand les produits sont permutés. Enfin, l'indice magnétochiral du mélange de toluène et de limonène est mesuré, d'abord dans la configuration (T(+),T(-)) puis dans la configuration (T(-),T(+)). Les signaux respectifs obtenus sont reportés sur les figures 42.c et 42.d. Comme attendu, ils sont en opposition de phase. Les amplitudes respectives de tous ces signaux sont comparées en les démodulant puis en les moyennant sur une dizaine de périodes, comme cela a été décrit dans la partie II. Les valeurs moyennes obtenues sont reportés sur la figure 43. La mesure de l'indice magnétochiral du limonène pur d'excès énantiomérique 50% donne

$$\Delta n_{m\chi}(L) = 3,3 \cdot 10^{-10}/T. \quad (\text{III.4})$$

Une régression linéaire des mesures de la figure 43 conduit à un indice magnétochiral du mélange I

$$\Delta n_{m\chi}(I) = 2,9 \cdot 10^{-10}/T. \quad (\text{III.5})$$

C'est une valeur 13% plus faible que celle obtenue pour le limonène pur.

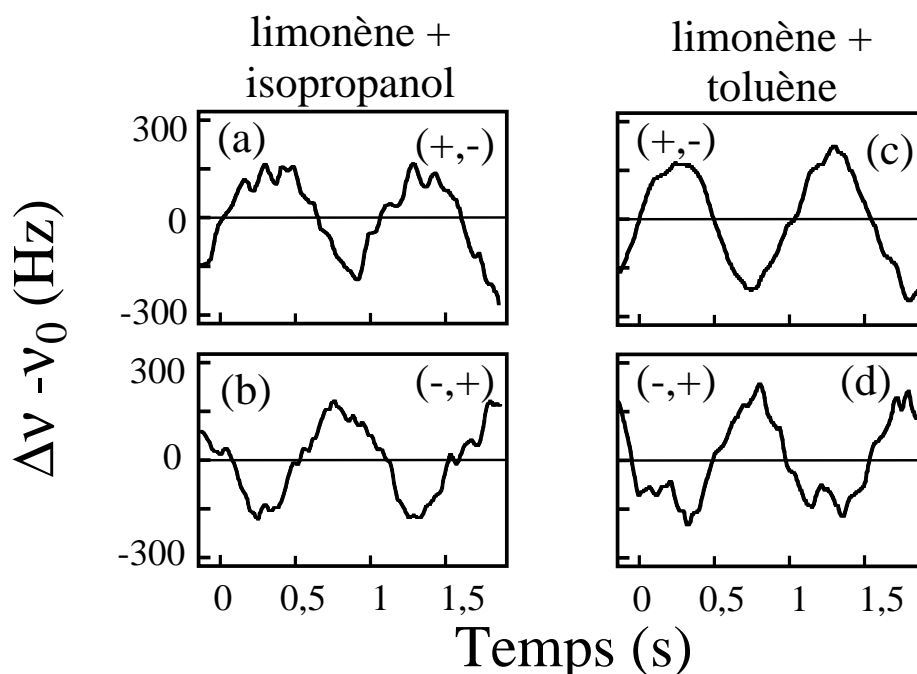


Figure 42 - Évolution de la fréquence de battement. Les cellules contiennent des mélanges équimolaires de limonène et de solvants achiraux : (a) et (b) limonène avec de l'isopropanol ; (c) et (d) limonène avec du toluène.

Pour le mélange T, la régression linéaire donne

$$\Delta n_{m\chi}(T) = 4,6 \cdot 10^{-10}/T, \quad (\text{III.6})$$

soit un indice magnétochiral 40% plus fort que celui du limonène pur.

Ces résultats montrent donc que l'indice magnétochiral dépend effectivement du magnétisme *global* du milieu. Ce n'est donc pas seulement un effet intrinsèque à la molécule chirale. *Au contraire, l'indice magnétochiral est modifié par les contributions extrinsèques du solvant.*

De plus, en première approximation, les résultats obtenus indiquent qu'il est proportionnel à l'effet Faraday global du milieu : l'indice magné-

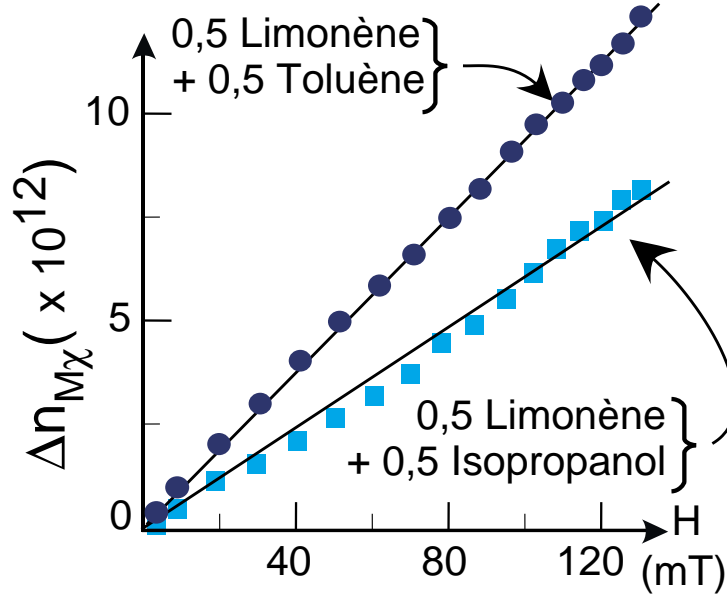


Figure 43 - Indices magnétochiraux des mélanges de limonène et de isopropanol et de limonène et de toluène. ●, ■ : points expérimentaux, droites : régressions linéaires. Le mélange contenant du toluène a un effet Faraday 40% plus grand que le mélange contenant de l'isopropanol.

tochiral vérifie une loi d'additivité du type

$$[\Delta n_{m\chi}(\chi + E)] = [\Delta n_{m\chi}(\chi)] \times \left(\frac{N_{\chi} \cdot [\phi_F(\chi)] + N_E \cdot [\phi_F(E)]}{(N_{\chi} + N_E) \cdot [\phi_F(\chi)]} \right) \quad (\text{III.7})$$

où les $[\phi_F]$ correspondent aux rotations Faraday spécifiques définies par (I.133), les $[\Delta n_{m\chi}]$ correspondent aux indices magnétochiraux spécifiques définis par l'équation (I.137), (χ) , (E) et $(\chi + E)$ désignent respectivement des grandeurs associées au produit chiral pur, aux autres produits, et au mélange. N est la concentration. Remarquons que

$$\frac{N_{\chi} \cdot [\phi_F(\chi)] + N_E \cdot [\phi_F(E)]}{(N_{\chi} + N_E)}$$

est, compte tenu de la loi d'additivité de l'effet Faraday (III.3), l'effet Faraday du mélange.

Par exemple pour le limonène pur à 50 % d'excès énantiomérique, on obtient $[\phi_F(\chi)] = [\phi_F(E)]$ et $N_\chi = N_E$. On retrouve bien l'égalité des indices magnétochiraux *spécifiques* :

$$[\Delta n_{m\chi}(L)] = [\Delta n_{m\chi}(R)],$$

où $[\Delta n_{m\chi}(R)]$ désigne l'indice magnétochiral spécifique de référence, c'est-à-dire celui du limonène d'excès énantiomérique 100%. Dans le cas de l'isopropanol, $[\phi_F(E)] = 0,9 [\phi_F(\chi)]$ et $N_\chi = N_E$. D'où :

$$[\Delta n_{m\chi}(I)] = 0,95 \cdot [\Delta n_{m\chi}(R)].$$

Et enfin, pour le mélange de limonène et de toluène, $[\phi_F(E)] = 1,8 \cdot [\phi_F(\chi)]$ et $N_\chi = N_E$. D'où :

$$[\Delta n_{m\chi}(T)] = 1,4 \cdot [\Delta n_{m\chi}(R)].$$

Ces résultats sont en bon accord avec les valeurs expérimentales (III.4) à (III.6), ce qui confirme l'hypothèse de la magnétochiralité extrinsèque.

B. Inversion de l'indice magnétochiral par un sel paramagnétique

Les résultats du paragraphe précédent ont été obtenus en modifiant le diamagnétisme du liquide chiral pur par l'ajout d'un solvant organique. Les rotations Faraday de ces solvants diamagnétiques sont en général positives dans le visible. Cependant, il est établi que d'autres corps, contenant au moins un atome paramagnétique, ont des rotations négatives [143]. Pourrait-on, au moyen d'un mélange comprenant un composé paramagnétique, annuler, voire inverser l'indice magnétochiral du mélange ? Pour cela, les ions de terres rares utilisés pour doper des verres [172] sont de bons candidats. En effet, leur paramagnétisme et leurs constantes de Verdet peuvent être élevés. De plus, leurs effets Faraday sont négatifs à 488

nm. Enfin, comme la proline, leurs sels de chlore hydratés sont solubles dans l'eau. Parmi eux, le sel de dysprosium réunit une grande solubilité, un effet Faraday élevé [171] et une faible absorbance à 488 nm. Nous nous proposons donc de mesurer la magnétochiralité de mélanges de proline et de dysprosium dans l'eau. La solution de référence est la solution de proline étudiée dans la partie II (noté **pro1**, proline dans l'eau à 5,4 mol/L). Les évolutions de la rotation Faraday et de l'activité optique lorsque du chlorure de dysprosium hexahydraté lui est ajouté ont été enregistrées. Les résultats sont reportés sur la figure 44. L'effet Faraday s'annule lorsque le rapport des masses de proline et de chlorure de dysprosium est de l'ordre de 0,5. Il change de signe si davantage de dysprosium est dissout et atteint 0,8 fois l'opposé de l'effet Faraday diamagnétique de la solution de proline quand le rapport des masses vaut 1,4. On atteint alors la limite de solubilité du chlorure de dysprosium dans la solution de proline. Dans le même temps, l'activité optique de la solution diminue de 25% et le volume augmente d'autant. L'activité optique spécifique de la proline reste par conséquent inchangée. Des solutions correspondant aux rapports des masses de dysprosium à la proline de 0,5 et de 1,4, notés mélanges **pro2** et **pro3**, ont été préparées. Leurs spectres d'absorbance sont donnés sur la figure 45. Ils présentent une absorbance résiduelle faible à 488 nm. Un test a montré que le gain de l'interféromètre actif permet de compenser les pertes introduites par 2 cm de la solution **pro2** et 1 cm de la solution **pro1**. Leurs dispersions rotatoires ont également été enregistrées (figure 46).

L'indice magnétochiral des solutions **pro1** et **pro2** a été mesuré. L'absorbance résiduelle des solutions contenant du dysprosium nécessite l'utilisation des cuves de 5 mm de chemin optique pour la solution la plus concentrée. Par contre, pour augmenter le signal, il est possible de faire la mesure de l'indice magnétochiral de la solution **pro2** avec des cuves de 10 mm de chemin optique. Deux expériences successives sont donc effectuées. Dans une première expérience, les cuves de 10 mm sont utilisées. L'indice magnétochiral de la solution de proline pure, mesuré dans la configuration (+,-) est d'abord retrouvé. L'enregistrement correspondant est reporté sur la figure 47.a. Notons que sur ces figures, pour faciliter la comparaison, les

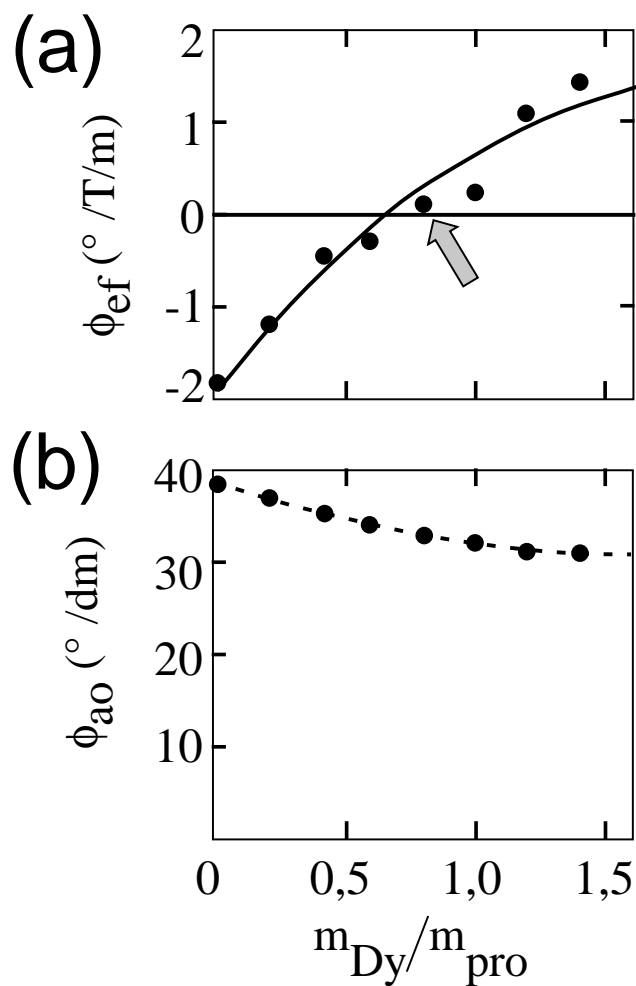


Figure 44 - (a) Effet Faraday d'un mélange de proline (1 gramme) dans l'eau (1 gramme) auquel est ajouté du chlorure de dysprosium hexahydraté, en fonction du rapport des masses de proline et de chlorure de dysprosium. Points : expérience, trait continu : ajustement par la loi d'additivité de Verdet compte tenu de la dilution [143]. La flèche grise montre la concentration au delà de laquelle l'effet Faraday a changé de signe. (b) Activité optique correspondante. Points : valeurs expérimentales, trait pointillé : ajustement par une fonction tenant compte de la dilution. Mesures effectuées à 633 nm.

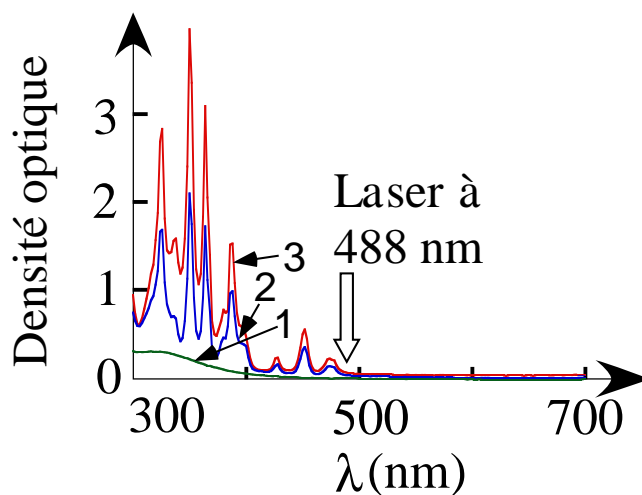


Figure 45 - Spectres d'absorption des mélanges **pro1**, **pro2** et **pro3** contenant les mêmes quantités de proline mais de plus en plus de chlorure de dysprosium. Le laser Ar^+ oscille à 488 nm, en dehors des bandes d'absorption le plus importantes des produits.

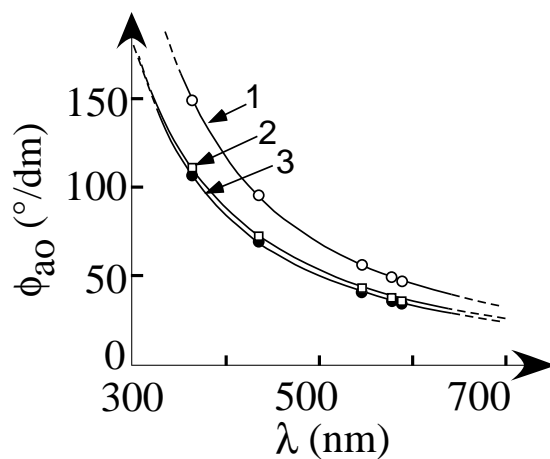


Figure 46 - Dispersion rotatoire des mélanges **pro1**, **pro2** et **pro3** utilisés. Les activités optiques des solutions **pro2** et **pro3** sont réduites pour cause de dilution (*cf.* figure 44)

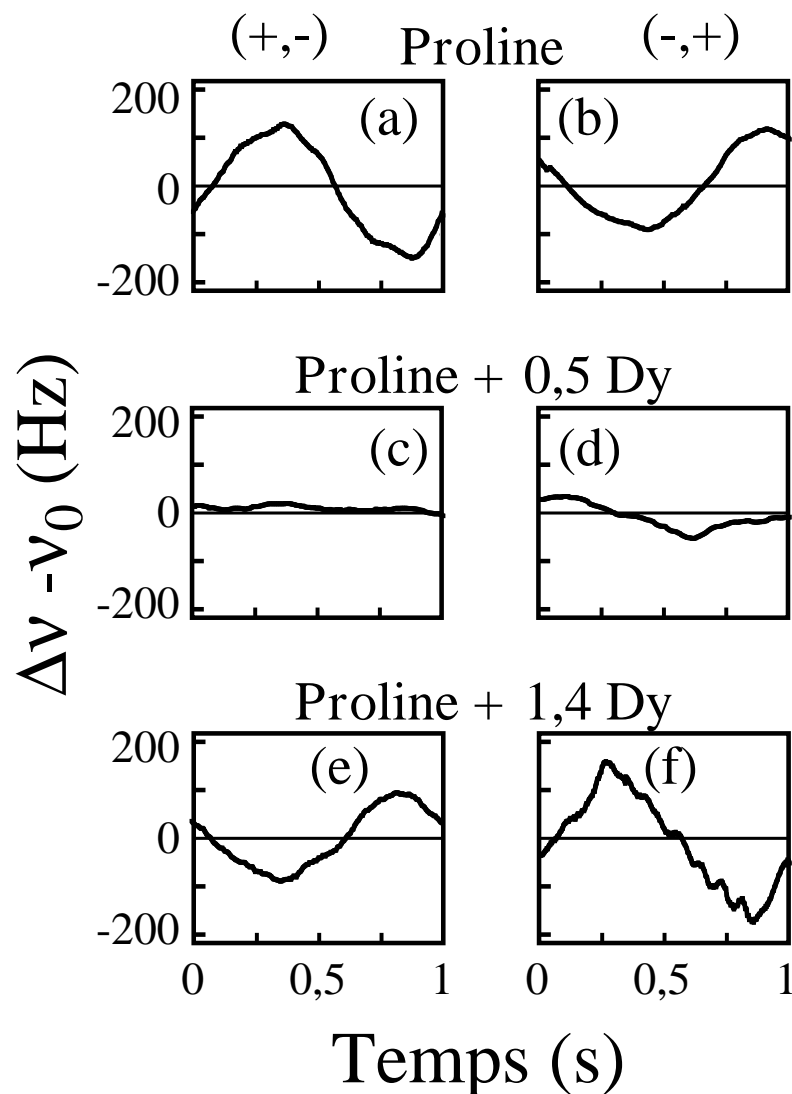


Figure 47 - Variation de la fréquence de battement lorsque les cellules contiennent des solutions de proline : (a) et (b) sans dysprosium (solution **pro1**) ; (c) et (d) avec 50% de dysprosium (solution **pro2**) ; (e) et (f) avec 140% de dysprosium (solution **pro3**). Dans la colonne de gauche les acquisitions sont faites dans des configurations (+,-), dans la colonne de droite dans des configurations (-,+). Dans chaque colonne, le signal s'inverse quand suffisamment de dysprosium est ajouté. Les fluctuations des acquisitions (e) et (f) sont dues à la grande viscosité des solutions.

résultats des mesures effectuées avec des cellules de 10 mm ont tous été divisés par 2, afin de ramener tous les signaux à une longueur de cellule de 5 mm. Dans un deuxième temps, l'indice magnétochiral des solutions contenant 50% de dysprosium est mesuré dans la même configuration (+,-). L'évolution du signal de battement est reportée sur la figure 47.c. On permute alors les mélanges pour se placer dans la configuration (-,+). On obtient la figure 47.d. On termine en mesurant de nouveau la magnétochiralité de la proline pure, mais cette fois dans la configuration (-,+). Le signal correspondant est celui de la figure 47.b.

Dans la deuxième expérience, toutes ces étapes sont reprises avec les cuves de 5 mm et en remplaçant le mélange contenant 50% de dysprosium par celui en contenant 140%. Les courbes correspondant à la proline seule sont retrouvées. Les deux courbes obtenues avec les mélanges contenant 140% de dysprosium sont reproduites sur les figures 47.e et 47.f.

Le mélange **pro2** qui a un effet Faraday nul, n'induit aucune variation du battement lorsque les champs magnétiques appliqués aux cellules sont modulés. À l'inverse, le mélange **pro3** qui a un effet Faraday non nul induit une modulation du battement. De plus, on vérifie que cette modulation change de signe quand les deux énantiomères sont permutés, donnant un signal caractéristique de l'indice magnétochiral. Une comparaison avec l'expérience faite avec de la proline pure montre que, pour la même composition énantiomérique du liquide dans les cellules, selon que le mélange contienne ou non du dysprosium, l'indice magnétochiral s'inverse. Ceci confirme l'hypothèse de l'existence d'une magnétochiralité extrinsèque. Après démodulation et moyennage, on obtient les résultats de la figure 48. Des régressions linéaires donnent

$$\Delta n_{M\chi}(\mathbf{pro1}) = 5,6 \cdot 10^{-10}/T, \quad (\text{III.8})$$

$$|\Delta n_{M\chi}(\mathbf{pro2})| < 0,2 \cdot 10^{-10}/T, \quad (\text{III.9})$$

$$\Delta n_{M\chi}(\mathbf{pro3}) = -3,6 \cdot 10^{-10}/T. \quad (\text{III.10})$$

Compte tenu de la dilution, ces valeurs correspondent aux indices magné-

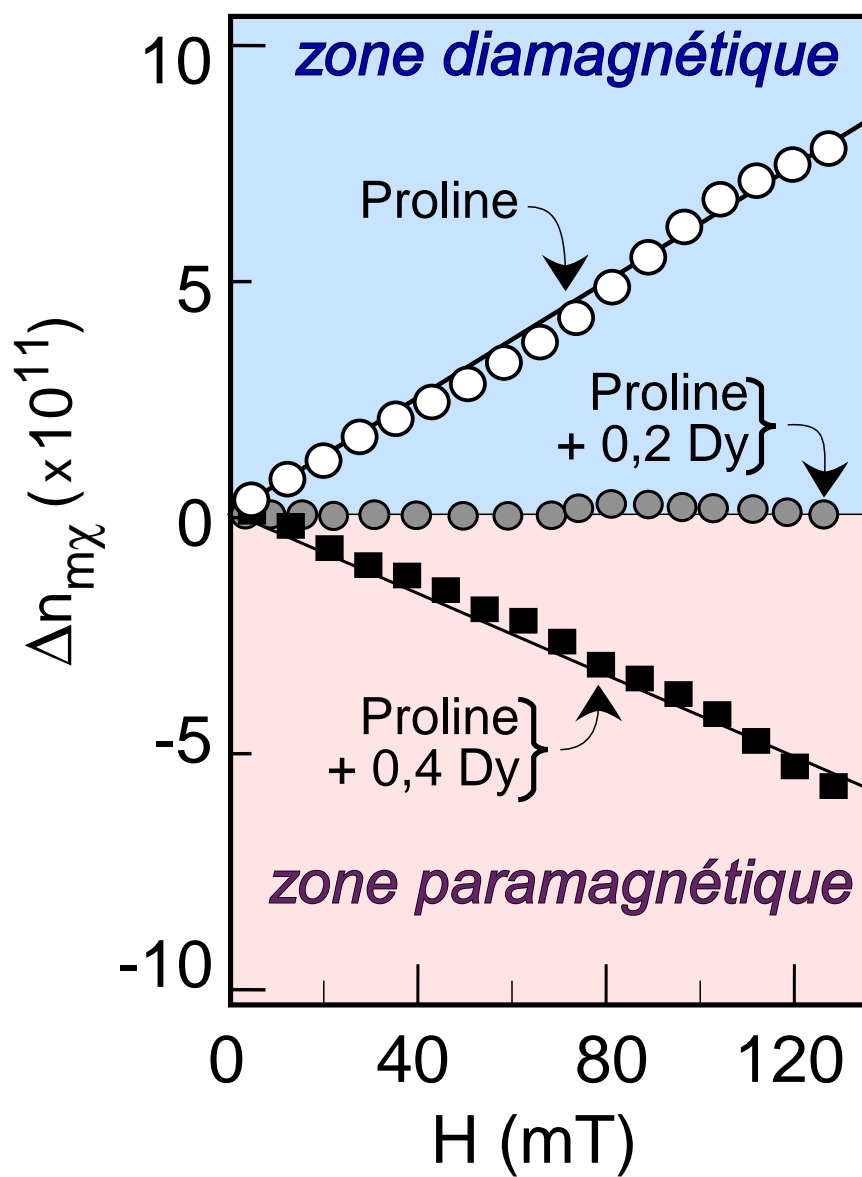


Figure 48 - Indices magnétochiraux des mélanges **pro1**, **pro2** et **pro3**. L'indice magnétochiral d'une solution de référence peut être annulé, et même inversé, par ajout de sels de terres rares paramagnétiques.

tochiraux spécifiques

$$[\Delta n_{M\chi}(\mathbf{pro1})] = 1,0 \cdot 10^{-10} / \text{T}/(\text{mol/L}), \quad (\text{III.11})$$

$$|[\Delta n_{M\chi}(\mathbf{pro2})]| < 0,04 \cdot 10^{-10} / \text{T}/(\text{mol/L}), \quad (\text{III.12})$$

$$[\Delta n_{M\chi}(\mathbf{pro3})] = -0,9 \cdot 10^{-10} / \text{T}/(\text{mol/L}). \quad (\text{III.13})$$

Les effets Faraday des solutions **pro2** et **pro3** étant respectivement nuls et égaux à -0,8 fois celle de la solution **pro1**, l'application de la loi d'additivité (III.7) est en bon accord avec ces valeurs expérimentales.

Conclusion

L'étude de la magnétochiralité de mélanges décrite dans ce chapitre a montré que l'indice magnétochiral peut être contrôlé en changeant le magnétisme du milieu dans lequel se trouvent les composés chiraux. Il faut donc ajouter à l'indice magnétochiral intrinsèque, dû au magnétisme propre de la molécule chirale, une composante extrinsèque due au magnétisme des autres constituants du milieu. Cette contribution permet aussi bien d'augmenter l'indice magnétochiral grâce au mélange avec un composé plus fortement diamagnétique, que de l'annuler, voire de l'inverser en ajoutant un composé paramagnétique tel que des ions de terres rares. L'indice magnétochiral peut donc être entièrement contrôlé, dans la gamme des magnétismes accessibles aux liquides, grâce à des mélanges. En première approximation, il suit une loi d'additivité.

Chapitre 2

La magnétochiralité géante grâce aux ferrofluides ?

Les résultats expérimentaux obtenus au chapitre précédent ont montré que l'indice magnétochiral suit une loi d'additivité comprenant des termes intrinsèques, liés à la molécule chirale, et des termes extrinsèques, liés aux autres molécules du milieu. Les formules (III.1) et (III.2) établies pour la composante intrinsèque, donnent la magnétochiralité sous la forme du produit de Ω_L , c'est-à-dire d'un terme caractérisant les propriétés magnétiques du milieu, et d'un terme caractérisant ses propriétés chirales, $\frac{\partial(\epsilon'_{ao}/k)}{\partial\omega}$ pour l'indice et $\frac{\partial(\epsilon''_{ao}/k)}{\partial\omega}$ pour l'absorption, ces deux dernières parties étant reliées par une relation de Kramers-Kronig. Cependant, les mesures d'indice magnétochiral extrinsèque ont montré que la première formule pouvait être étendue au cas extrinsèque en conservant le terme caractéristique de la chiralité et en modifiant le terme Ω_L . De la même façon, la deuxième formule, qui décrit l'absorption, doit donc être généralisable à l'absorption magnétochirale extrinsèque. Une façon d'augmenter le rendement de réactions photochimiques énantiosélectives contrôlées par champ magnétique et lumière non polarisée serait de tirer profit de la magnétochiralité extrinsèque, en augmentant la réponse magnétique des milieux réactionnels. Mais, pour les liquides, les plus forts effets magnéto-optiques sont obtenus dans des solutions saturées de composés paramagnétiques [177] et, par exemple en saturant une solution aqueuse de proline en ions forte-

ment paramagnétiques comme cela a été décrit au chapitre précédent, il a été montré qu'il est possible au mieux d'inverser le signe de l'interaction. Il est donc difficile d'induire des effets magnétochiraux très supérieurs à ceux observés par Rikken et Raupach [145] en utilisant des mélanges liquides de ce type. D'autre part, l'utilisation de solides à la fois chiraux et ferromagnétiques pour augmenter la magnétochiralité ne paraît pas immédiatement envisageable au vu de l'état de l'art des synthèses d'aimants chiraux [178, 179, 180].

Cependant, des composés intermédiaires, les ferrofluides, pourraient non seulement éviter les problèmes de synthèse, mais en plus combiner un fort magnétisme avec l'état liquide. Ce sont des suspensions colloïdales de particules fortement magnétiques. Nous proposons dans ce chapitre de décrire les propriétés qui en font des candidats attractifs pour induire des effets magnétochiraux extrinsèques géants susceptibles de contrôler des réactions stéréo-sélectives.

A. Description des ferrofluides

Les ferrofluides sont des suspensions colloïdales de particules magnétiques dans un liquide porteur. Ils sont utilisés dans l'industrie pour la réalisation de joints étanches, d'amortisseurs, pour la lubrification de haut-parleurs ou de moteurs pas à pas ou encore pour des travaux de polissage [181, 182]. Ils sont également utilisés en biologie et médecine, pour de l'imagerie par résonance magnétique nucléaire ou pour transporter des molécules biologiquement actives [181, 182]³⁵. Une de leurs propriétés importantes est la stabilité colloïdale, c'est à dire le maintien de la dispersion des particules. Le manque de stabilité peut avoir plusieurs causes : la gravité (sédimentation), un gradient de champ magnétique ou encore leur agglomération en raison d'interactions de type Van der Waals. Pour conserver cette stabilité colloïdale, deux stratégies principales sont employées [184, 177, 181]. La première consiste à charger électriquement les particules magnétiques, augmentant ainsi leur répulsion coulombienne. Ce

³⁵Le «journal of magnetism and magnetic materials» publie régulièrement les comptes rendus du congrès «International conference on magnetic fluids» qui donnent un aperçu très large des applications des ferrofluides (voir par exemple la référence [183]).

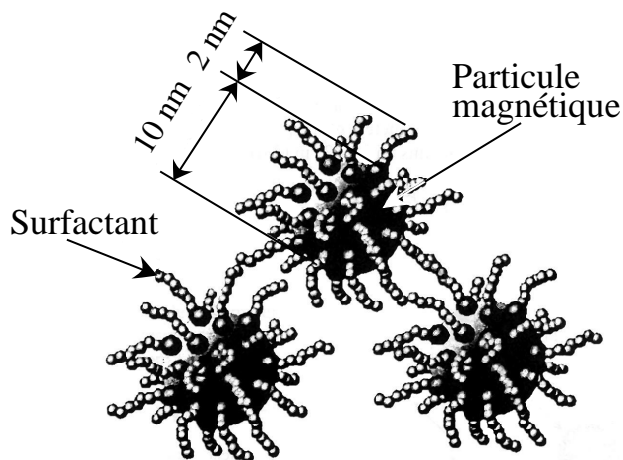


Figure 49 - Représentation schématique des particules magnétiques dans un ferrofluide (figure extraite de la référence [184]).

sont les ferrofluides ioniques développés en particulier dans le groupe du Pr. Massart à l'Université de Paris VI. Cependant, si ces ferrofluides sont mélangés avec d'autres espèces ioniques, ils perdent généralement leur stabilité et sédimentent [185, 186, 187]. De plus, ils ne sont pas disponibles commercialement. La seconde stratégie consiste à recouvrir les particules magnétiques d'une couche de surfactant (en général un polymère) afin de les isoler les uns des autres. Ce sont les ferrofluides surfactés représentés sur la figure 49 [184]. Le maintien de leur dispersion dans des solutions ioniques très chargées ne pose pas de problème et ils sont disponibles commercialement. Ce type de ferrofluides sera donc plus particulièrement étudié.

Le diamètre des particules de ferrofluides commerciaux les plus courants est compris entre 5 et 12 nanomètres. Pour des applications biomédicales spécifiques, il peut atteindre 200 à 300 nm. Au laboratoire, des échantillons de deux types ont été testés : les EMG 605 de la société Ferrotec dont le diamètre moyen est de 10 nm et des «adembeads» fabriqués

par la société Ademtech de Bordeaux, de 200 nm de diamètre moyen. La susceptibilité magnétique des EMG 605 vaut 4500 alors que celle des «adembears» vaut 1750. En comparaison, les solutions saturées de sels paramagnétiques comme FeCl_3 par exemple, ont des susceptibilités magnétiques de l'ordre de 10^{-3} [177]. Les «petits» ferrofluides EMG605 sont *a priori* les plus favorables pour induire un effet magnétochiral extrinsèque fort. De plus, dans le domaine visible, les Adembears ont un coefficient de diffusion important. Or, pour obtenir un effet magnétochiral optimal, le vecteur d'onde doit rester parallèle au champ magnétique. Les «petits» ferrofluides sont donc d'autant plus favorables.

Utiliser des ferrofluides pour contrôler magnétiquement une réaction chimique procure un avantage supplémentaire. En effet, une fois la réaction chimique terminée, il est possible de les extraire. Par exemple, la figure 50 montre qu'un aimant permanent dont le gradient de champ magnétique est de l'ordre de 0,1 T/cm permet de sortir les ferrofluides de type "adembears" en une heure environ. L'extraction de ferrofluides formés de particules plus petites (donc plus stables) est également possible. La figure 51 permet d'évaluer le temps nécessaire à l'extraction de ferrofluides EMG 605. Un tube à essai de 8 mm de diamètre contenant ce ferrofluide concentré à 0,07 % en volume dans de l'eau a été placé dans le gradient de champ d'un électroaimant de l'ordre de 0,5 T/cm. La figure 51 montre le spectre initial et le spectre obtenu après 24h dans ce gradient de champ. La concentration a diminué d'un facteur 2,5. Ce type de ferrofluides peut donc être extrait, *sans manipulation chimique*, en quelques jours grâce à un électroaimant standard de 1T.

B. Propriétés magnéto-optiques géantes de solutions de ferrofluides

Même si leur origine précise reste discutée, il est admis que les propriétés magnéto-optiques de solutions de ferrofluides reposent sur l'anisotropie microscopique des nanoparticules magnétiques [188, 189]. Les particules sont monodomaines avec un axe privilégié d'aimantation. Dans le cas de la magnétite (qui forme le cœur magnétique des EMG 605) et pour des tailles

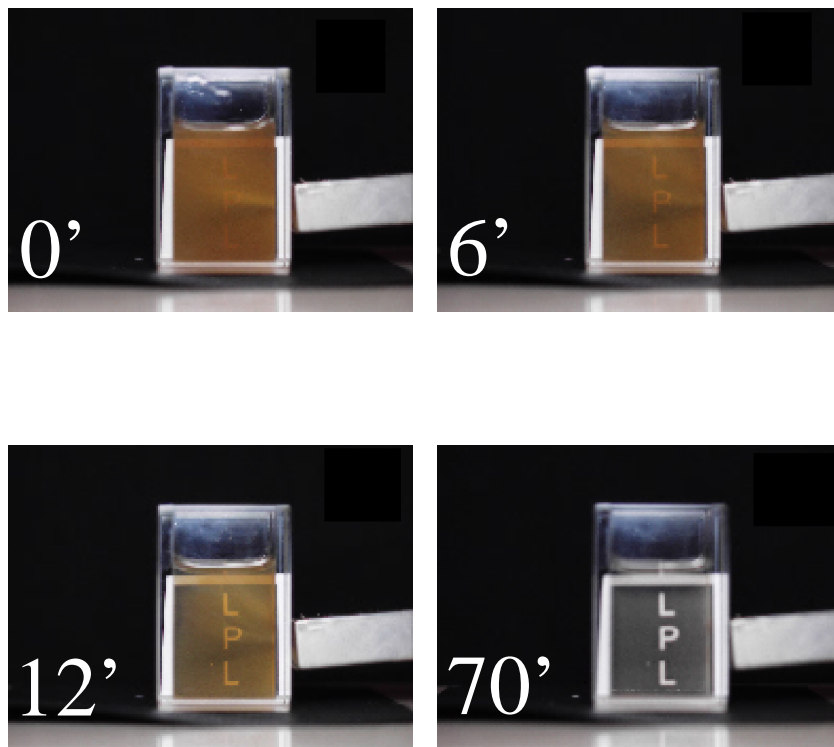


Figure 50 - Photographies d'une cellule de 2 cm de côté contenant des ferrofluides "Adembeads" soumis au gradient de champ magnétique d'un aimant permanent (pièce claire rectangulaire à droite) et prises 0, 6, 12 et 70 minutes après avoir approché l'aimant. Le gradient de champ de l'aimant (0,1 T/cm) permet de sortir complètement les ferrofluides de la solution en une heure environ.

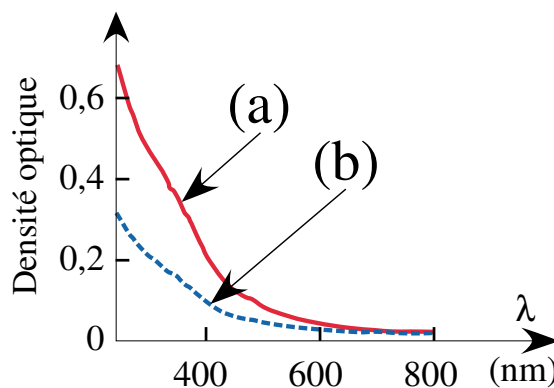


Figure 51 - (a) Spectre d'absorption d'une solution à 0,07% en volume de particules EMG 605. (b) Spectre de la même solution restée 24h dans un gradient de champ magnétique de l'ordre de 0,5 T/cm. La concentration a été divisée par un facteur 2,5. Il est donc possible d'enlever les ferrofluides en quelques jours en utilisant un électroaimant.

de 10 nm par exemple, chaque particule est constituée d'environ 6000 mailles de Fe_3O_4 portant chacune un moment magnétique de $4 \mu_B$ [184]. Elles se comportent donc comme des petits moments de $24000 \mu_B$, dispersés dans un liquide porteur. Pour comparaison, le moment magnétique effectif du dysprosium utilisé dans la partie précédente vaut $10 \mu_B$ [190]. En première approximation, la théorie du paramagnétisme de Langevin peut être étendue à ces mélanges [184]. Le moment magnétique de chaque particule étant 4 ordres de grandeur plus grand que pour les solutions de sels paramagnétiques, les taux d'orientation sous champ magnétique et la magnétisation résultante sont très importants, d'où la dénomination «*superparamagnétique*» souvent utilisée pour caractériser ces composés.

Ce moment magnétique très important conduit à des propriétés magnéto-optiques géantes. Par exemple, pour les biréfringences magnétiques linéaires (effet Cotton-Mouton), Hasmonay *et al.* [188] ont mesuré des variations d'indice $\Delta n = 0,137/\text{T}^2$ pour un ferrofluide composé de maghémite concentré à 1,5% dans la glycérine, soit 10 ordres de grandeur de plus que pour l'eau [191].

Pour évaluer l'ordre de grandeur de l'interaction magnétochirale acces-

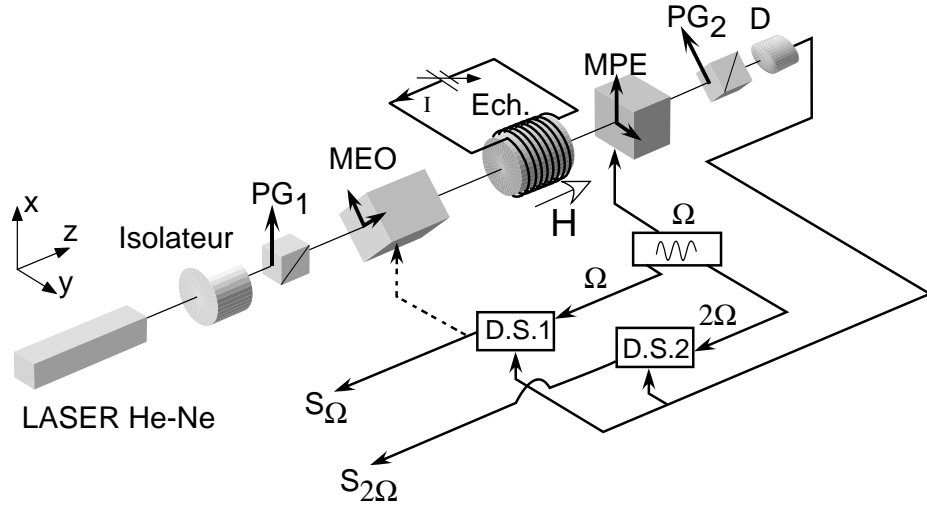


Figure 52 - Schéma de principe du polarimètre utilisé. (MEO) modulateur électro-optique, (Ech.) échantillon, (MPE) modulateur photoélastique (fréquence Ω), (PG₁),(PG₂) polariseurs de Glan, (D) détecteur, (DS1) détection synchrone à Ω , (DS2) détection synchrone à 2Ω . La liaison en pointillée représente la contre-réaction (*cf.* texte).

sible en utilisant ces composés, leur effet Faraday a été mesuré au moyen du polarimètre schématisé sur la figure 52. La source est un laser hélium-néon à 633 nm fabriqué au laboratoire [139]. Il est asservi en fréquence et en intensité. Deux isolateurs optiques éliminent d'éventuels rétroreflexions. Un premier polariseur de Glan (PG₁) impose une polarisation d'entrée suivant la verticale (axe (Ox)). L'échantillon (Ech.) est placé entre un modulateur électro-optique (MEO) et un modulateur photo-élastique (MPE) fonctionnant à $\Omega=42$ kHz. À la sortie, le vecteur polarisation est projeté à 45° de l'axe (Ox) par un deuxième polariseur de Glan (PG₂). Le faisceau transmis est détecté par une photodiode en silicium suivie d'un amplificateur transimpédance de bande passante 300 kHz. Les axes propres du MPE sont confondus avec (Ox) et (Oy) et le déphasage entre les deux axes propres est noté ϕ_E . Le MEO est utilisé pour compenser les biréfringences linéaires résiduelles de l'échantillon, comme par exemple celles des fenêtres des cellules. Ses axes propres sont à 45° de l'axe (Ox) et le déphasage in-

troduit, dû à l'effet Kerr électrique, est noté ϕ_K . La solution est placée dans une cellule cylindrique de 5 cm de long et 1 cm de diamètre. Elle est fermée par des fenêtres amovibles qui sont maintenues par compression. La cellule est entourée d'un solénoïde. Pour des études en champ faible (jusqu'à 0,3 mT), le solénoïde est alimenté par un courant sinusoïdal ; au delà une alimentation continue qui induit un champ longitudinal pouvant atteindre 90 mT est utilisée.

Le principe du polarimètre est le suivant. Supposons que les modes propres de la solution soient les ondes polarisées circulairement et notons $(T + \epsilon) e^{i\theta}$ (resp. $(T - \epsilon) e^{-i\theta}$) les coefficients de transmission pour l'onde droite (resp. gauche). θ est la rotation du plan de polarisation introduite par la solution (l'effet Faraday), ϵ/T l'ellipticité (dû par exemple au dichroïsme circulaire magnétique). En utilisant le formalisme de Jones [192], l'intensité I sur le détecteur s'écrit

$$I = [T^2 + \epsilon^2 - 2T\epsilon \sin(2\phi_K)] + [2\epsilon T - (T^2 + \epsilon^2) \sin 2\phi_K] \sin 2\phi_E + (T^2 - \epsilon^2) \cos 2\phi_K \cdot \sin 2\theta \cdot \cos 2\phi_E \quad (\text{III.14})$$

En notant $\phi_E = \phi_E^0 \cos(\Omega t)$, un développement de cette équation en série de Fourier conduit, au premier ordre en ϵ/T , à

$$I = I_0 + I_\Omega + I_{2\Omega} + \dots \quad (\text{III.15})$$

$$\text{avec } \begin{cases} I_0 &= T^2 (1 + \cos 2\phi_K \cdot \sin 2\theta \cdot J_0(2\phi_E^0)) - 2T\epsilon \sin(2\phi_K) \\ I_\Omega &= [T^2 \sin 2\phi_K - 2\epsilon T] 2J_1(2\phi_E^0) \sin \Omega t \\ I_{2\Omega} &= -2T^2 \cos 2\phi_K J_2(2\phi_E^0) \cdot \sin 2\theta \cdot \cos 2\Omega t \end{cases} \quad (\text{III.16})$$

où J_0 , J_1 et J_2 désignent les fonctions de Bessel d'ordre 0, 1 et 2. ϕ_E^0 est fixé à $68,9^\circ$, ce qui donne $J_0(2\phi_E^0) = 0$, $J_1(2\phi_E^0) = 0,52$ et $J_2(2\phi_E^0) = 0,43$.

On a donc

$$I_0 = T^2 \left(1 - 2 \frac{\epsilon}{T} \sin(2\phi_K) \right) \quad (\text{III.17})$$

$$I_\Omega = 1,04 T^2 \left(\sin 2\phi_K - 2 \frac{\epsilon}{T} \right) \cdot \sin \Omega t \quad (\text{III.18})$$

$$I_{2\Omega} = -0,86 T^2 \cos 2\phi_K \cdot \sin 2\theta \cdot \cos 2\Omega t \quad (\text{III.19})$$

D'après l'égalité précédente, dans le cas idéal, la composante $I_{2\Omega}$ est directement proportionnelle à $\sin 2\theta$, θ désignant l'angle dont a tourné la polarisation à cause de la rotation Faraday. La mesure de l'amplitude de $I_{2\Omega}$, au moyen d'un amplificateur synchrone, devrait donc donner directement l'effet Faraday. Expérimentalement cependant, le taux de réjection fini de DS₂ ne permet pas d'extraire $I_{2\Omega}$ si I_Ω est beaucoup plus grand que $I_{2\Omega}$. Nous avons de plus remarqué qu'il faut tenir compte de biréfringences résiduelles dans le montage qui, non seulement induisent une ellipticité supplémentaire ϵ' qui s'ajoute à ϵ , mais en plus, varient au cours des mesures sur des temps caractéristiques de quelques minutes (dérives mécaniques, thermiques ...). Cette dérive de I_Ω peut aller jusqu'à saturer le détecteur de $I_{2\Omega}$. Pour s'affranchir de ce problème, une boucle de contre réaction a été mise en place sur le modulateur électro-optique. Le signal d'erreur est donné par I_Ω . Les dérives de I_Ω sont alors compensées et la mesure devient possible pendant plusieurs minutes. La sensibilité atteinte est alors de 10^{-4}° (cf. annexe E), ce qui correspond à la sensibilité des très bons polarimètres commerciaux. La rotation est calibrée en mesurant l'effet Faraday de l'eau.

L'effet Faraday mesuré pour des solutions de ferrofluides EMG 605 de différentes concentrations est reporté sur la figure 53. L'allure de la courbe 53.a montre une saturation à partir de 50 mT caractéristique d'un comportement superparamagnétique [177]. La figure 53.b montre qu'en champ faible la rotation Faraday est proportionnelle à la concentration en ferrofluides. En particulier, pour une concentration de seulement 1‰, elle est déjà d'un ordre de grandeur plus élevée que pour l'eau (point à $c=0$). De plus Jamon et al. ont montré que cette linéarité s'observe

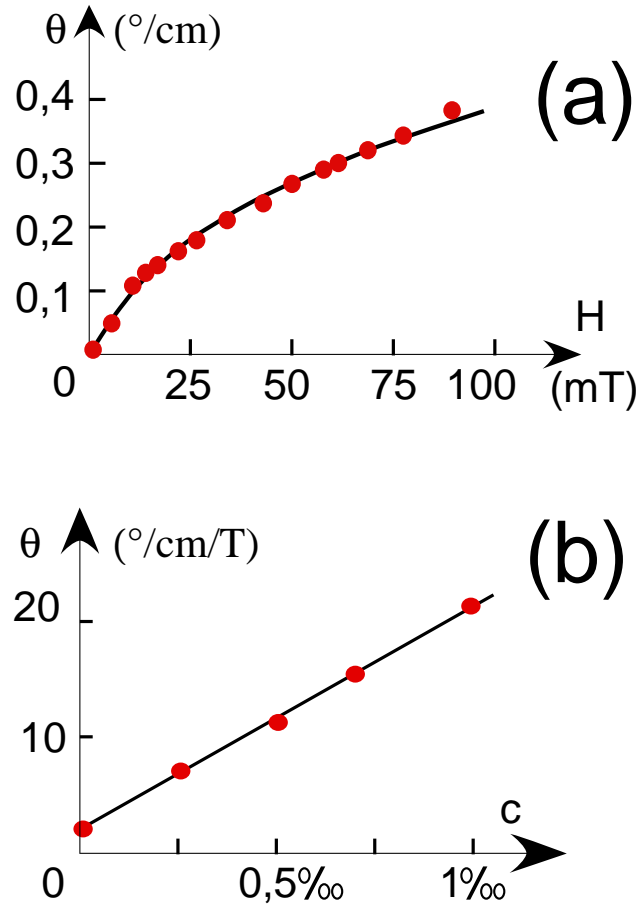


Figure 53 - (a) Effet Faraday d'une solution à 0,7‰ en volume de ferrofluide EMG 605 en fonction du champ magnétique longitudinal appliqué (points : valeurs expérimentales, ligne continue : ajustement par la fonction proposée dans les références [193, 194, 195]). (b) Dépendance avec la concentration de l'effet faraday de solutions de ferrofluide EMG 605 (points : valeurs expérimentales, droite : régression linéaire). La mesure a été faite (a) avec un champ magnétique statique, (b) avec un champ magnétique modulé sinusoïdalement à 23 Hz de valeur efficace 0,32 mT

jusqu'à des concentrations de 16% [196]³⁶. En considérant un mélange à 16% de ferrofluide et de proline dans l'eau et un champ magnétique de 100 mT, l'indice magnétochiral extrinsèque serait 1500 fois plus important que pour la proline seule. Cet indice n'a pas pu être mesuré, l'absorption des solutions de proline et d'EMG 605 ne permettant pas d'obtenir l'oscillation de l'interféromètre actif.

Conclusion

Les ferrofluides qui ont été brièvement présentés dans ce chapitre représentent une solution attractive pour induire des effets magnétochiraux géants en solution. La mesure de leur effet Faraday indique que les effets magnétochiraux de mélanges chiraux contenant ces ferrofluides pourrait être jusqu'à trois ordres de grandeur supérieurs aux effets magnétochiraux des produits purs. Cependant, en raison de leur trop forte absorption à 488 nm, nous n'avons pas eu accès directement à l'indice magnétochiral de telles solutions.

Mesurer directement l'absorption magnétochirale présente aussi des difficultés qui n'ont pas encore été résolues. Ces difficultés sont également dues à la forte absorbance, dans une grande partie du spectre UV-visible, des ferrofluides dont nous disposons (*cf.* figure 51). En effet, les molécules chirales dont nous avons envisagé d'étudier l'absorption magnétochirale extrinsèque ont toutes leurs bandes de dichroïsme circulaire naturel situées dans l'UV et sont malheureusement beaucoup moins absorbantes que les ferrofluides. Mélangées à des ferrofluides et éclairées par les lasers UV dont la longueur d'onde est adaptée à la bande de dichroïsme circulaire naturel des molécules chirales, l'absorption est principalement due aux ferrofluides. Les molécules chirales ne sont donc pas perturbées par la lumière. Pour s'affranchir de ce problème, il faut trouver, ou bien des ferrofluides plus transparents, ou bien des molécules favorables à la photo-

³⁶Les ferrofluides sont très absorbants. Pour étudier leurs propriétés en transmission sur une grande gamme de concentrations, il est donc nécessaire d'utiliser de nombreuses cellules de longueurs adaptées à chaque concentration. Par exemple les cellules utilisées dans [196] ont des longueurs allant de 10 μm à 3 mm. Le solénoïde utilisé dans notre montage ne permet pas l'insertion de telles cellules, obligeant à réduire la gamme de concentration étudiée pour le ferrofluide EMG 605.

chimie dont les bandes de dichroïsme circulaire naturel sont situées dans le rouge. Ce problème n'est pas résolu pour l'instant.

Conclusion de la troisième partie

L'étude présentée dans cette troisième partie a permis de démontrer expérimentalement, qu'en plus de la composante intrinsèque mise en évidence dans la partie II, l'indice magnétochiral possède une composante extrinsèque qui dépend du magnétisme du milieu dans lequel sont dispersées les molécules chirales. Cet «*indice magnétochiral extrinsèque*» a été mesuré au moyen de l'interféromètre actif décrit dans la partie II, en modifiant le magnétisme de mélanges chiraux. Ainsi il est possible d'augmenter l'indice magnétochiral avec le diamagnétisme des milieux, ou au contraire de l'annuler, voire de l'inverser en ajoutant des ions de terres rares paramagnétiques à des solutions chirales diamagnétiques. En première approximation, comme pour l'effet Faraday des verres [172], l'indice magnétochiral suit une loi d'additivité. En utilisant des molécules ou ions usuels, il est cependant apparu que les effets magnétochiraux de ces mélanges restent du même ordre de grandeur que ceux des produits non dopés. Par contre, en utilisant des particules super-paramagnétiques dispersées dans un milieu chiral, l'interaction doit pouvoir atteindre des valeurs trois ordres de grandeur supérieures à celles des liquides purs. Cette magnétochiralité géante n'a pu être observée directement, ni en indice, ni en absorption, à cause de l'absorption trop importante des ferrofluides dont nous disposons.

Remarquons cependant que cette démonstration permet d'envisager un contrôle efficace de photoréactions stéréosélectives assistées par champ magnétique. En effet, récemment, des ferrofluides transparents ont été synthétisés [197]. L'utilisation de tels ferrofluides dans des mélanges chiraux

conduirait la lumière à interagir avec les molécules chirales sur tout le volume réactionnel et non pas seulement sur une épaisseur limitée par l'absorption des ferrofluides. Grâce à l'interaction magnétochirale extrinsèque, la sélectivité d'une réaction photochimique en lumière non polarisée mais en présence de champ magnétique, pour une longueur d'onde adaptée et un champ magnétique de 100 mT, peut alors atteindre celle de réactions photochimiques en lumière polarisée circulairement. De plus, il serait facile d'extraire les ferrofluides de la solution une fois la réaction terminée grâce à un gradient de champ magnétique.

La magnétochiralité extrinsèque pourrait être une interaction à considérer pour expliquer l'origine de l'homochiralité des molécules biologiques dans les organismes vivants. En effet des particules superparamagnétiques non surfactées se trouvent dans la nature. Par exemple, elles ont été découvertes dans de nombreux animaux comme les abeilles, les pigeons ou les thons, en général en lien avec des recherches sur leur capacité d'orientation lors de leurs migrations [198, 199, 200]. Elles ont également été découvertes dans des bactéries dites «magnétotactiques» [201, 202]. Ces particules ont généralement des diamètres de l'ordre de 50 nm. Leur moment magnétique global est donc plus grand que celui des particules du ferrofluide EMG 605 étudié, favorisant leur orientation dans des champs magnétiques modérés. Or, les planètes du système solaire ont des champs magnétiques qui sont, pour les plus forts, de l'ordre du millitesla [203, 204, 205]. Ce sont précisément des champs suffisants pour orienter complètement les particules de cette taille [201]. La gamme des champs magnétiques planétaires serait donc suffisante pour maximiser l'effet. Remarquons de plus que la présence de ces particules de magnétite a été proposée comme test de la présence de vie sur les météorites [206, 207, 208]. Enfin, la présence de particules de magnétite dans les couches géologiques coïncide avec les signatures de l'apparition de la vie sur terre [209, 210].

Conclusion générale et perspectives

L'étude de la magnétochiralité présentée dans cette thèse nous a conduit à proposer une nouvelle description théorique, basée sur le modèle d'interaction dipolaire d'Applequist, et de nouvelles mesures du phénomène, permettant maintenant de trouver un bon accord entre théorie et expérience.

Le modèle décrivant l'activité optique moléculaire introduit par Born et Kuhn et généralisé par Applequist, c'est-à-dire le modèle de couplage dynamique, a été étendu au cas où la molécule est soumise à un champ magnétique statique. Une nouvelle description de la magnétochiralité a alors été obtenue. À la différence des modèles quantiques *ab initio*, elle nécessite pour être appliquée, de connaître des propriétés physiques particulières des constituants de la molécule. C'est donc, en suivant les qualificatifs utilisés pour les modèles de l'activité optique, un modèle semi-empirique. Cette extension garde les qualités du modèle de couplage dynamique de l'activité optique :

- Elle est électronique, et se prête donc, *a priori*, à l'élaboration d'une image physique de l'interaction
 - Elle se prête à une analogie avec la théorie quantique, permettant donc de proposer une interprétation classique des formules quantiques.
 - Elle est quantitative : elle peut être appliquée à de nombreuses molécules, notamment parce que les paramètres d'entrée sont le plus souvent connus.
- De plus, elle reste compatible avec le modèle de Zel'dovich, tout en décri-

vant, à la différence de ce dernier, l'activité optique au niveau électronique. Outre les ordres de grandeurs, nous retrouvons l'invariance de la magnétochiralité avec la polarisation de la lumière et sa proportionnalité à la dispersion de l'activité optique.

Notre laser en anneau nous a permis de mesurer l'indice magnétochiral de plusieurs produits, en particulier le limonène et la proline. Les valeurs obtenues ($|n_{M\chi}| = 3,3 \cdot 10^{-10}/\text{T}$ pour le limonène pur et $|n_{M\chi}| = 2,5 \cdot 10^{-10}/\text{T}$ pour la proline à 5,4 mol/L dans l'eau) sont beaucoup plus proches des valeurs prévues par les modèles, en particulier par notre extension du modèle d'interaction dipolaire, que les valeurs mesurées précédemment. Par ailleurs, ce dispositif a permis de mesurer la dispersion de l'indice magnétochiral. Il a également permis de vérifier son invariance avec la polarisation en retrouvant les mêmes valeurs de l'indice quelque soit l'état de polarisation linéaire des faisceaux de mesure. Au vu de la cohérence de ces résultats avec l'ensemble des prévisions théoriques, les chiffres obtenus nous paraissent être corrects.

Avant de parvenir à ces conclusions, nous avons dû éliminer les sources de bruit et surtout les effets systématiques prépondérants qui peuvent entacher les mesures. En particulier, dans notre cas, nous avons dû éliminer les biréfringences linéaires des cuves qui, associées aux activités optiques et aux effets Faraday nécessairement présents, peuvent entraîner, d'une part une erreur de lecture d'un facteur 50 à 100 et d'autre part générer des signaux non symétriques vis à vis de l'inversion du champ magnétique ou du changement d'énantiomère. Ceci donne peut-être une piste pour expliquer les écarts entre nos résultats et ceux, environ 20 fois plus élevés, obtenus par Wagnière lors des premières expériences dédiées à la mesure de l'indice magnétochiral.

Par ailleurs, le dispositif que nous avons construit nous a permis de réexaminer l'essai historique de Pasteur qui tentait d'orienter stéréosélectivement la cristallisation des tartrates au moyen d'un champ magnétique. Nous avons réussi à montrer que l'interaction magnétochirale existe bien dans les tartrates. L'effet d'indice mesuré est petit ($|n_{M\chi}| = 0,9 \cdot 10^{-10}/\text{T}$ à 488 nm pour le tartrate de calcium à 5,7 mol/L dans l'eau), mais le

dichroïsme associé présente une résonance relativement nette à 235 nm. La question de Pasteur pourrait donc peut-être recevoir une réponse positive. Pour le moment cependant, nous ne maîtrisons pas la cristallisation proprement dite.

Enfin, bien qu'il ait été initialement prévu que la magnétochiralité résulte d'une interaction entre l'activité optique et l'effet Faraday *d'une molécule*, nous avons montré que ces deux ingrédients peuvent être apportés par des composés différents dans un mélange globalement chiral. Ainsi, pour un composé chiral donné, en ajoutant des composés de magnétismes différents, il est possible d'augmenter, ou au contraire de diminuer, d'annuler, voire d'inverser la magnétochiralité du composé chiral pur. Ceci a en particulier été observé sur la proline. La magnétochiralité a donc un caractère extrinsèque. En «*dopant*» magnétiquement des mélanges, au moyen de ferrofluides par exemple, il est donc envisageable d'observer une magnétochiralité géante.

Nous pensons que ce travail pourrait être prolongé dans les directions suivantes :

L'extension du modèle d'interaction dipolaire proposée, comme le modèle d'interaction dipolaire original, pourrait être appliqué à de nombreuses molécules, y compris de grosses molécules comme des polypeptides par exemple. En se basant sur ce modèle, il pourrait aussi être possible de prévoir le spectre de dichroïsme magnétochiral de ces molécules ; l'extension du modèle d'interaction dipolaire de l'activité optique au dichroïsme circulaire naturel ayant déjà donné de bons résultats.

Au vu des résultats expérimentaux obtenus dans la partie II, nous pensons que les théoriciens, y compris ceux qui utilisent des méthodes quantiques *ab initio*, pourraient s'appuyer sur les valeurs de l'indice obtenues ici pour comparer expérience et théorie.

Nous avons tenté l'expérience de cristallisation orientée des tartrates en utilisant des lasers UV. Cependant, nous n'avons pas pu répondre à la question de Pasteur, principalement parce que nous ne maîtrisons pas bien

la cristallisation des tartrates, même en l'absence de lumière et de champ magnétique. Des essais sur d'autres composés (des complexes de cobalt ou des sels de valine) ont aussi été tentés, sans succès pour l'instant (*cf.* annexe F). Nous pensons cependant que c'est une voie prometteuse pour augmenter largement les excès énantiomériques qui peuvent être induits par la magnétochiralité, en profitant de la grande sensibilité des cristallisations à de faibles déséquilibres.

Enfin, nous avons montré qu'il serait possible d'augmenter de trois à quatre ordres de grandeur l'indice magnétochiral d'un composé en y ajoutant des ferrofluides. Nous faisons, sans succès pour l'instant, des essais de photochimie dans des mélanges contenant des ferrofluides eux-mêmes. Nous pensons qu'une des difficultés principales est la très forte absorption des ferrofluides qui empêche la lumière de pénétrer profondément dans le milieu chiral. Dans cette optique, la récente synthèse de ferrofluides transparents pourrait être une solution particulièrement adaptée pour induire des excès énantiomériques importants en utilisant le caractère extrinsèque de la magnétochiralité.

Nous espérons avoir convaincu le lecteur de l'intérêt que représente l'étude de la magnétochiralité dans les lasers qui, avec l'aide d'un modèle classique, laisse entrevoir des perspectives appliquées et fondamentales.

Annexe A

Tableau généalogique
récapitulant les différents
modèles de l'activité optique.

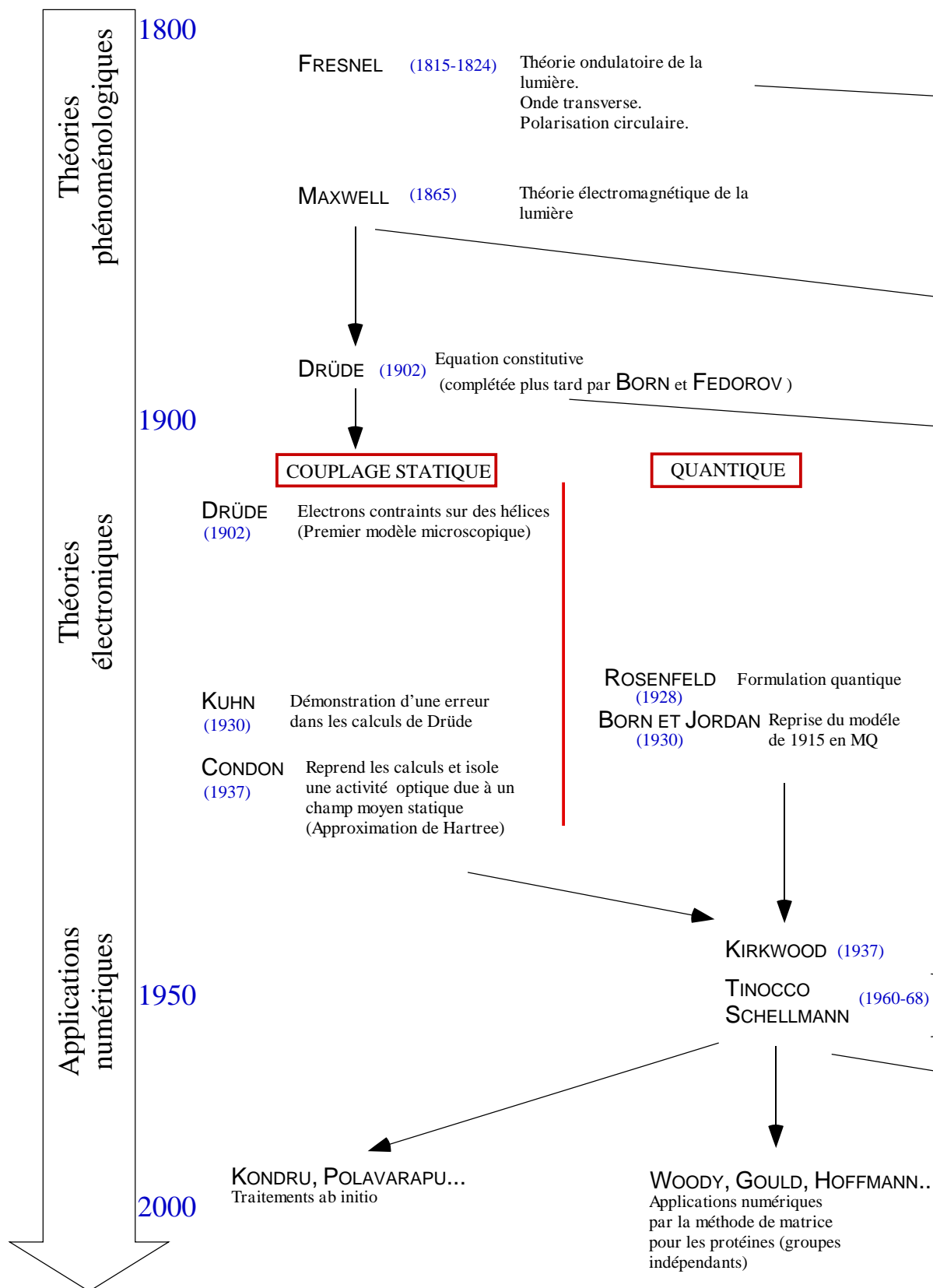


Figure 54 - Tableau généalogique résumé des différents modèles de l'activité

BIOT (1815) Découverte de l'activité optique moléculaire

FRESNEL (1824) Arrangement hélicoïdal des axes propres du quartz

PASTEUR (1848) Découverte de la dissymétrie moléculaire.
Proposition d'hélices ou tétraèdres.

LE BEL VAN'T HOFF (1874) Théorie du carbone asymétrique
et lien avec l'activité optique

BOLTZMANN (1874) L'activité optique est due à l'interaction simultanée du champ électromagnétique avec différentes parties de la molécule.

COUPLAGE DYNAMIQUE

BORN ET OSEEN (1915) Théorie de couplage dynamique d'oscillateurs harmoniques

GANS (1923) Application de la théorie de Born

KUHN (1930) Application à deux oscillateurs anisotropes

BORN (1935) Application au cas de 4 oscillateurs isotropes

GRAY (1916) Théorie de la polarisabilité

DE MALLEMAN (1927) Développements

BOYS (1934) Développements

Premier lien entre les différentes théories

Reformulation de la théorie quantique
identification des contributions dynamiques et statiques plus un terme additionnel (couplage μ -m)

DEVoe (1965) Nouvelle formulation du modèle de polarisabilité

APPLEQUIST (1973-2000)

Méthode de traitement non perturbative
Applications numériques à CHFCIBr et aux polypeptides

Annexe B

Indice scalaire et activité optique dans le cadre de la théorie de la diffusion moléculaire

Sommaire

A.	Lien entre l'indice scalaire et la polarisabilité électrique	204
A.1	Rayonnement d'un dipôle électrique isolé en champ lointain	204
A.2	Rayonnement d'un plan de dipôles en champ lointain	205
B.	Calcul de l'activité optique en utilisant la théorie de la diffusion moléculaire	210
B.1	Contribution des dipôles électriques	210
B.2	Contribution des dipôles magnétiques	212

Introduction

La théorie de la diffusion moléculaire, développée par Rayleigh pour traiter l'indice scalaire [211] et étendue à l'activité optique par Kauzmann [85], établit un lien direct et intuitif entre les multipôles induits dans un milieu et ses propriétés optiques. Barron l'a utilisée avec succès dans un cadre très général pour décrire, d'une part l'activité optique et le dichroïsme circulaire naturel dans différentes régions du spectre, d'autre part l'effet Faraday et le dichroïsme circulaire magnétique [51].

Dans cette approche, l'indice vu par une onde se propageant dans un milieu et ses changements de polarisation sont attribués aux interférences de l'onde incidente avec les champs rayonnés par les multipôles qu'elle induit dans le milieu. Cette annexe est consacrée au rappel de ces calculs concernant l'indice scalaire et l'activité optique.

A. Lien entre l'indice scalaire et la polarisabilité électrique

Lorsqu'une onde lumineuse de champ électrique \vec{E} traverse un milieu diélectrique, les dipôles du milieu rayonnent chacun un champ \vec{E}_r . Le champ électrique total vaut alors $\vec{E} + \vec{E}'_r$ où $\vec{E}'_r = \sum \vec{E}_r$. Si \vec{E}'_r est colinéaire à \vec{E} et en quadrature par rapport à \vec{E} , le champ total est retardé, ce qui rend compte de l'indice du milieu, .

Pour aboutir à ce résultat, l'expression du rayonnement d'un dipôle électrique est d'abord rappelée. Nous traitons ensuite le cas simplifié proposé par Rayleigh et Kauzmann, qui prend en compte une assemblée de dipôles répartis dans un plan perpendiculaire au vecteur d'onde.

A.1 Rayonnement d'un dipôle électrique isolé en champ lointain

Soit une molécule de polarisabilité isotrope α soumise au champ électrique incident \vec{E} d'une onde plane polarisée sur \vec{e}_x . On pose $\vec{E} = \vec{E}_0 e^{-i\omega t} = E_0 e^{-i\omega t} \vec{e}_x$. La molécule acquiert un dipôle électrique $\vec{\mu}$ dirigé sur l'axe \vec{e}_x oscillant à la fréquence ω et d'amplitude μ_0 . Le champ rayonné s'écrit,

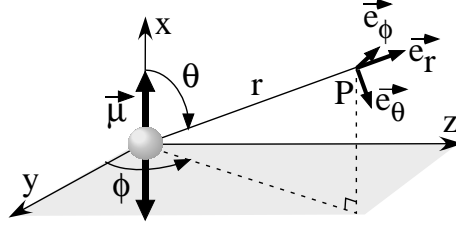


Figure 54 - Repère sphérique utilisé dans le calcul du rayonnement du dipôle électrique $\vec{\mu}$.

dans la base $(\vec{e}_r, \vec{e}_\theta, \vec{e}_\phi)$ définie sur la figure 54 [212]

$$\underline{\vec{E}}_r(r, t) = \begin{pmatrix} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} 2 \cos \theta \left(\frac{1}{r^3} - \frac{i\omega}{r^2 c} \right) \mu_0 e^{i(kr - \omega t)} \\ \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sin \theta \left(\frac{1}{r^3} - \frac{i\omega}{r^2 c} - \frac{\omega^2}{rc^2} \right) \mu_0 e^{i(kr - \omega t)} \\ 0 \end{pmatrix} \quad (\text{B.1})$$

Dans le cadre de l'approximation dipolaire, c'est-à-dire $r \gg \lambda$, cette expression se réduit à :

$$\underline{\vec{E}}_r(r, t) = \begin{pmatrix} 0 \\ -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\omega^2 \sin \theta}{rc^2} \mu_0 e^{i(kr - \omega t)} \\ 0 \end{pmatrix} \quad (\text{B.2})$$

Le champ rayonné est en opposition de phase avec le champ incident. Le champ total, somme du champ rayonné et du champ incident n'est donc pas déphasé par rapport au champ incident. Un dipôle isolé ne permet donc pas, à lui seul, de rendre compte de l'indice .

A.2 Rayonnement d'un plan de dipôles en champ lointain

Pour expliquer microscopiquement l'origine de l'indice, Rayleigh a proposé de considérer non plus un dipôle isolé, mais une collection de dipôles [211]. Cette approche est présentée sous la forme développée par

Kauzmann [85].

On considère le plan infini (xOy) d'épaisseur Δz dans lequel sont répartis, avec la densité volumique $N(\rho)$ des dipôles $\vec{\mu} = \varepsilon_0 \alpha \vec{E}_0$ de coordonnées polaires (ρ, ψ) (cf. figure 55). $N(\rho)$ est supposée tendre lentement vers 0 pour ρ infini. Chaque dipôle rayonne le champ \vec{E}_r donné par la formule (B.2). Pour calculer en un point P de l'axe (Oz), le champ \vec{E}_r résultant des interférences de ces champs, on note R la distance du plan (xOy) au point P avec $R \gg \lambda$. On voit directement sur la figure 55, en

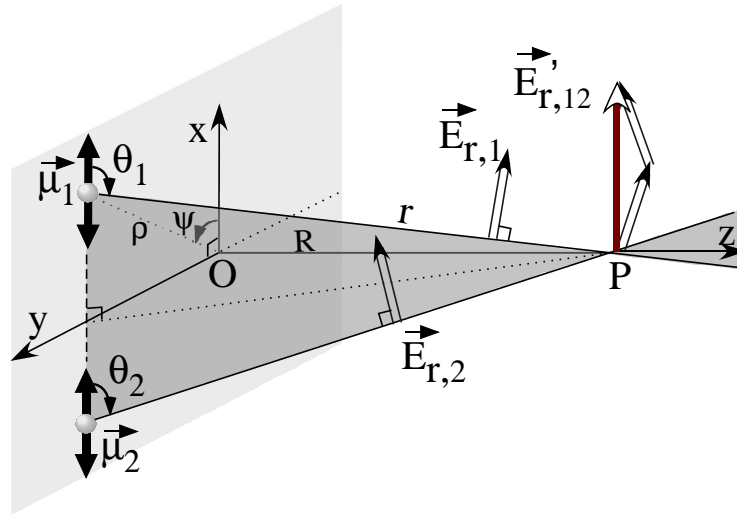


Figure 55 - Rayonnement en P d'un couple de dipôles $\vec{\mu}_1$ et $\vec{\mu}_2$ situés dans le plan (xOy) et symétriques par rapport à (Oy). Les champs rayonnés en P par $\vec{\mu}_1$ et $\vec{\mu}_2$, notés $\vec{E}_{r,1}$ et $\vec{E}_{r,2}$ définissent le plan gris foncé. Leur somme $\vec{E}_{r,12} = \vec{E}_{r,1} + \vec{E}_{r,2}$ est dirigé suivant \vec{e}_x .

appairant les dipôles en couples situés de façon symétrique par rapport à l'axe (Oy), que le champ \vec{E}_r est dirigé sur l'axe (Ox). Pour calculer \vec{E}_r ,

on somme les projections sur (Ox) des champs rayonnés :

$$\vec{\mathbf{E}}_r' = \vec{\mathbf{e}}_x \int_{\psi=0}^{2\pi} \int_{\rho=0}^{\infty} N(\rho) \Delta z |\vec{\mathbf{E}}_r| \sin \theta \rho d\rho d\psi \quad (\text{B.3})$$

$$= \vec{\mathbf{E}}_0 \frac{\alpha \omega^2}{4\pi c^2} \Delta z \int_{\psi=0}^{2\pi} \int_{\rho=0}^{\infty} N(\rho) \frac{\sin^2 \theta}{r} \cos(kr - \omega t) \rho d\rho d\psi. \quad (\text{B.4})$$

En écrivant

$$\begin{cases} r^2 &= \rho^2 + R^2 \\ r \cos \theta &= \rho \cos \psi \end{cases}$$

on en déduit

$$\begin{cases} \rho d\rho = r dr \\ \sin^2 \theta = 1 - \cos^2 \theta = 1 - \frac{\rho^2}{r^2} \cos^2 \psi = 1 - \left(1 - \frac{R^2}{r^2}\right) \cos^2 \psi \\ \hspace{15em} = \sin^2 \psi + \frac{R^2}{r^2} \cos^2 \psi. \end{cases} \quad (\text{B.5})$$

D'où

$$\vec{\mathbf{E}}_r' = \vec{\mathbf{E}}_0 \frac{\alpha \omega^2}{4\pi c^2} \Delta z \int_{\psi=0}^{2\pi} \int_{r=R}^{\infty} N(r) \left(\sin^2 \psi + \frac{R^2}{r^2} \cos^2 \psi \right) \cos(kr - \omega t) dr d\psi. \quad (\text{B.6})$$

L'intégration sur ψ donne :

$$\vec{\mathbf{E}}_r' = \vec{\mathbf{E}}_0 \frac{\alpha \omega^2}{4 c^2} \Delta z \int_{r=R}^{\infty} N(r) \left(1 + \frac{R^2}{r^2} \right) \cos(kr - \omega t) dr. \quad (\text{B.7})$$

Pour calculer cette intégrale, on peut utiliser une méthode issue des calculs de diffraction : on décompose le plan en zones dites de Fresnel telles que la distance de P au bord extérieur de la n^{ième} zone vaille $r_n = R + n \frac{\lambda}{2}$. L'équation (B.7) se réécrit alors

$$\vec{\mathbf{E}}_r' = \sum_{n=1}^{\infty} \vec{\mathbf{E}}_n \quad \text{avec} \quad (\text{B.8})$$

$$\vec{\mathbf{E}}_n = \vec{\mathbf{E}}_0 \frac{\alpha \omega^2}{4 c^2} \Delta z \int_{r=r_{n-1}}^{r_n} N(r) \left(1 + \frac{R^2}{r^2} \right) \cos(kr - \omega t) dr \quad (\text{B.9})$$

Comme $\lambda \ll R$, les variations du terme $N(r) \left(1 + \frac{R^2}{r^2}\right)$ sont beaucoup plus lentes que celles de $\cos(\omega t - k \cdot r)$ sur la zone n . Ce terme sort de l'intégrale et la formule (B.9) se réécrit :

$$\begin{aligned} \vec{E}_n &\simeq \vec{E}_0 \frac{\alpha \omega^2}{4 c^2} \Delta z N(r_n) \left(1 + \frac{R^2}{r_n^2}\right) \int_{r=r_{n-1}}^{r_n} \cos(kr - \omega t) dr \\ &\simeq \vec{E}_0 \frac{\alpha \omega}{4 c} \Delta z N(r_n) \left(1 + \frac{R^2}{r_n^2}\right) \times [\sin(kr_n - \omega t) - \sin(kr_{n-1} - \omega t)]. \end{aligned} \quad (B.10)$$

or $\sin(kr_n - \omega t) = \sin(k(R + n\lambda/2) - \omega t) = (-1)^n \sin(kR - \omega t)$. D'où

$$\vec{E}_n \simeq \vec{E}_0 \frac{\alpha \omega}{2 c} \Delta z (-1)^n N(r_n) \left(1 + \frac{R^2}{r_n^2}\right) \sin(kR - \omega t). \quad (B.11)$$

Le calcul de la somme (B.8) se réduit donc au calcul de la somme d'une série alternée dont la valeur absolue des éléments tend lentement vers zéro. Elle peut être effectuée par la méthode graphique décrite sur la figure 56. On suppose pour la démonstration que $\vec{E}_0 \cdot \vec{e}_x$ est positif et on écrit

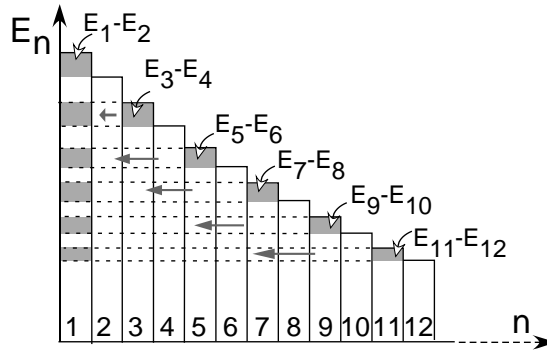


Figure 56 - Construction graphique pour le calcul de la somme d'une série alternée dont les termes tendent lentement vers 0.

$$-\vec{E}_r' \cdot \vec{e}_x = (|\vec{E}_1| - |\vec{E}_2|) + (|\vec{E}_3| - |\vec{E}_4|) + \dots \quad (B.12)$$

Comme les valeurs absolues des éléments de la série décroissent vers 0, chacun des termes entre parenthèses est positif. La construction de la figure 56 montre que si cette décroissance est lente, leur somme vaut $|\vec{\mathbf{E}}_1|/2$. On a donc :

$$\begin{aligned}\vec{\mathbf{E}}_r' &= \frac{\vec{\mathbf{E}}_1}{2} \\ &\simeq -\frac{\alpha \omega}{2c} N(0) \Delta z \vec{\mathbf{E}}_0 \sin(kR - \omega t)\end{aligned}\quad (\text{B.13})$$

Remarquons que ce champ est colinéaire au champ incident et en quadrature par rapport à ce champ.

Finalement, on note

$$\gamma = \frac{\alpha \omega N(0)}{2c} = \alpha N(0) \frac{k}{2}. \quad (\text{B.14})$$

Le champ total en P s'écrit donc

$$\begin{aligned}\vec{\mathbf{E}} &= \vec{\mathbf{E}}_0 + \vec{\mathbf{E}}_r' \\ &= \vec{\mathbf{E}}_0 (\cos(kz - \omega t) - \gamma \Delta z \sin(kz - \omega t)).\end{aligned}\quad (\text{B.15})$$

Si $\gamma \Delta z \ll 1$, on définit un temps τ positif tel que $\tan(\omega\tau) \simeq \omega\tau \simeq \gamma \Delta z \ll 1$.

1. L'équation (B.15) se réécrit alors

$$\begin{aligned}\vec{\mathbf{E}} &= \vec{\mathbf{E}}_0 (\cos(kz - \omega t) - \tan(\omega\tau) \sin(kz - \omega t)) \\ &= \vec{\mathbf{E}}_0 (\cos(\omega\tau) \cos(kz - \omega t) - \sin(\omega\tau) \sin(kz - \omega t)) / \cos(\omega\tau)\end{aligned}\quad (\text{B.16})$$

$$\text{soit} \quad \vec{\mathbf{E}} \simeq \vec{\mathbf{E}}_0 \cos(kz - \omega(t - \tau)). \quad (\text{B.17})$$

En identifiant $\omega\tau$ à $(n - 1)k\Delta z$, on retrouve l'expression de n :

$$n = 1 + \frac{\alpha N(0)}{2} \quad (\text{B.18})$$

Le champ électrique rayonné par le plan de dipôles induit donc globalement un retard à la propagation de l'onde, ce qui rend compte de l'indice scalaire isotrope. Des contributions supplémentaires à l'indice sont données par les autres multipôles induits dans le milieu. Celles qui sont responsables

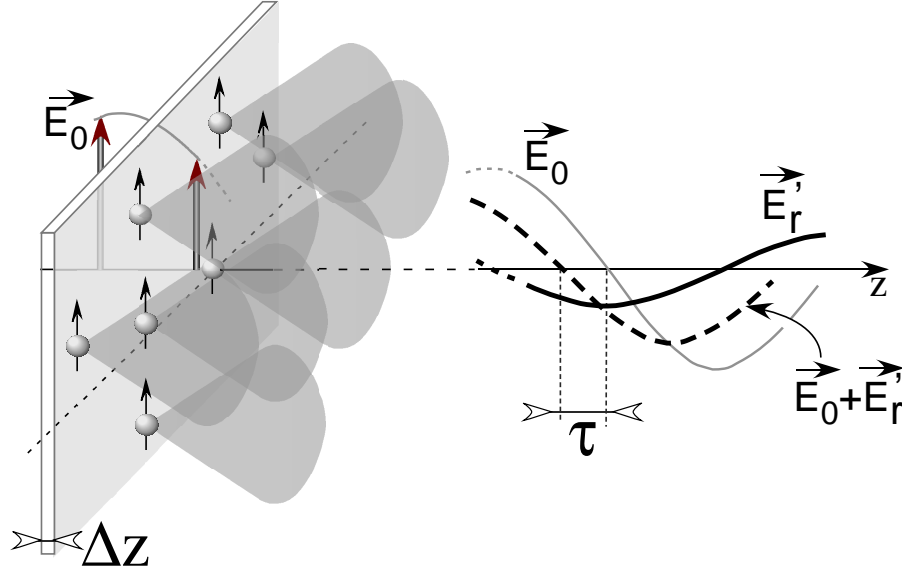


Figure 57 - Rayonnement d'un plan de dipôles. Le champ rayonné \vec{E}_r' loin de ce plan est en quadrature par rapport à \vec{E}_0 . Le champ total est déphasé par rapport à \vec{E}_0 .

de l'activité optique, dues à des dipôles électriques et magnétiques, sont calculées dans le paragraphe suivant en adaptant la démarche.

B. Calcul de l'activité optique en utilisant la théorie de la diffusion moléculaire

B.1 Contribution des dipôles électriques

Les développements du paragraphe précédent peuvent être généralisés directement au cas où les dipôles électriques induits ne sont ni parallèles au champ incident, ni en phase avec lui. Leur direction est désignée par le vecteur unitaire \vec{e}_1 et leur phase par ϕ . On écrit alors

$$\vec{\mu} = \varepsilon_0 \alpha E_0 \cos(\phi - \omega t) \vec{e}_1 \quad (\text{B.19})$$

où α est une constante. Dans ces conditions, en reprenant le développement du paragraphe précédent, on montre que les dipôles rayonnent un champ qui, en un point P d'abscisse z éloigné du plan $z = 0$, s'écrit

$$\vec{\mathbf{E}}_r' = \gamma \Delta z E_0 \cos(kz + \phi - \omega t + \frac{\pi}{2}) \vec{\mathbf{e}}_1 \quad (\text{B.20})$$

$$= -\gamma \Delta z E_0 \sin(kz + \phi - \omega t) \vec{\mathbf{e}}_1 \quad (\text{B.21})$$

$$\text{avec} \quad \gamma = \frac{\pi N \alpha}{\lambda} = \frac{\omega N \alpha}{2 c}. \quad (\text{B.22})$$

Le champ transmis en P s'écrit donc

$$\begin{aligned} \vec{\mathbf{E}} &= \vec{\mathbf{E}}_0 \cos(kz - \omega t) + \vec{\mathbf{E}}_r' \\ &= E_0 \left[\cos(kz - \omega t) \vec{\mathbf{e}}_0 - \gamma \Delta z \sin(kz + \phi - \omega t) \vec{\mathbf{e}}_1 \right]. \end{aligned} \quad (\text{B.23})$$

Pour examiner le cas de l'activité optique, considérons une onde polarisée linéairement suivant (Ox) de champ électrique $\vec{\mathbf{E}} = E_0 \cos(kz - \omega t) \vec{\mathbf{e}}_x$. Les dipôles électriques induits valent $-\varepsilon_0 \beta_\mu^{(e)} \mathbf{rot} \vec{\mathbf{E}}$. Ils se réécrivent $\vec{\boldsymbol{\mu}} = -\varepsilon_0 \beta_\mu^{(e)} k E_0 \cos(kz - \omega t + \pi/2) \vec{\mathbf{e}}_y$. D'après la formule (B.20) appliquée avec $\phi = \pi/2$ et $\vec{\mathbf{e}}_1 = \vec{\mathbf{e}}_y$, un plan de ces dipôles rayonne au point P un champ perpendiculaire au champ incident, déphasé de $\pi/2$ par rapport à $\vec{\boldsymbol{\mu}}$, donc déphasé de π par rapport à $\vec{\mathbf{E}}$:

$$\vec{\mathbf{E}}_r'^{(e)}(r, t) = \beta_\mu^{(e)} \frac{\omega^2}{2 c^2} \Delta z N \cos(kz - \omega t) E_0 \vec{\mathbf{e}}_y. \quad (\text{B.24})$$

Le champ transmis, somme du champ incident et du champ rayonné s'écrit

$$\vec{\mathbf{E}}(r, t) = E_0 \left(\vec{\mathbf{e}}_x + \beta_\mu^{(e)} \frac{\omega^2}{2 c^2} \Delta z N \vec{\mathbf{e}}_y \right) \cos(kz - \omega t). \quad (\text{B.25})$$

C'est un champ polarisé linéairement qui a tourné d'un angle

$$-\beta_\mu^{(e)} \Delta z N(0) \omega^2 / (2 c^2)$$

par rapport au champ incident (cf. figure 58)³⁷. Ceci donne une première

³⁷Pour conserver les notations, nous le comptons positivement quand un observateur qui reçoit le faisceau le voit tourner sur sa droite, c'est-à-dire, dans le sens inverse du sens trigonométrique.

contribution à l'activité optique.

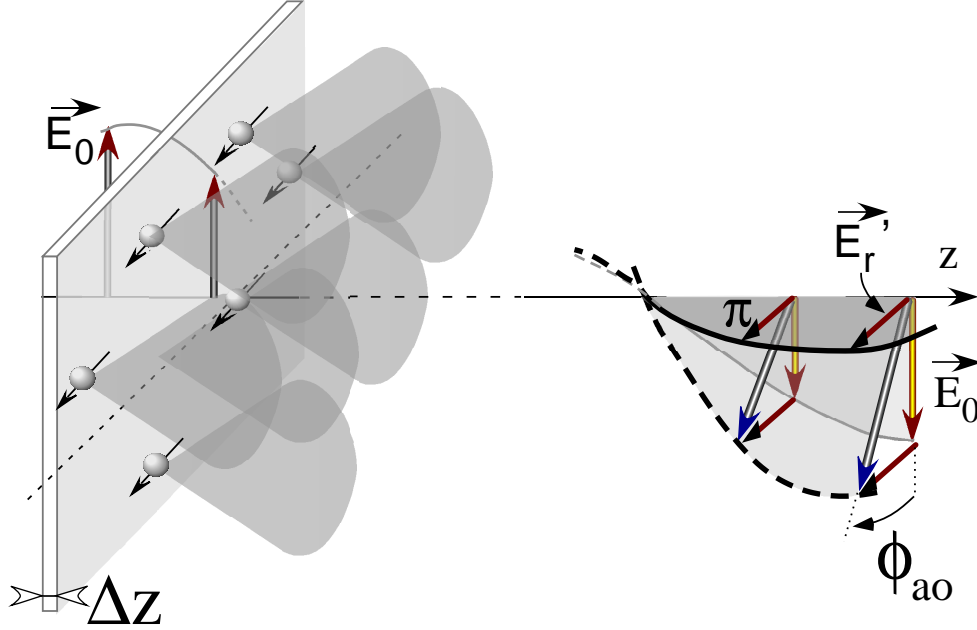


Figure 58 - Schéma explicitant la relation entre la rotation due à l'activité optique et les équations constitutives correspondantes. Un plan de dipôles électriques d'épaisseur Δz est excité par une onde \vec{E}_0 polarisée suivant \vec{e}_x . Une des composantes de la réponse est une polarisation orthogonale à l'excitation et en quadrature (proportionnelle à $\vec{r} \otimes \vec{E}$). Les interférences des champs rayonnés par ces dipôles donnent un champ rayonné global \vec{E}_r' perpendiculaire à l'excitation et en opposition de phase. Il en résulte une rotation ϕ_{ao} .

B.2 Contribution des dipôles magnétiques

Il a été rappelé dans la première partie de la thèse que des dipôles magnétiques contribuent aussi à l'activité optique. Dans ce paragraphe, la présentation du premier paragraphe de cette annexe est adaptée pour traiter ces dipôles.

Dans la zone de rayonnement, le champ électrique rayonné, dans la

direction $\vec{\mathbf{e}}_r$, par un dipôle magnétique $\vec{\mathbf{m}}$ s'écrit [212]

$$\vec{\mathbf{E}}_r(r, t) = -\sqrt{\frac{\mu_0}{\varepsilon_0}} \frac{k^2}{4\pi} \vec{\mathbf{e}}_r \wedge \vec{\mathbf{m}} \frac{e^{ikr}}{r}. \quad (\text{B.26})$$

Comme dans les paragraphes précédents, on considère une onde plane polarisée linéairement suivant $\vec{\mathbf{e}}_x$ qui arrive sur un plan (xOy) d'épaisseur Δz contenant des molécules réparties avec la densité $N(\rho)$. Dans un milieu chiral, cette onde excite des dipôles magnétiques $\vec{\mathbf{m}}$ définis par l'équation constitutive (I.22) :

$$\begin{aligned} \vec{\mathbf{m}} &= -\varepsilon_0 \beta_\mu^{(m)} \dot{\vec{\mathbf{E}}} \\ &= i \varepsilon_0 \omega \beta_\mu^{(m)} e^{-i\omega t} E_0 \vec{\mathbf{e}}_x. \end{aligned}$$

Le champ rayonné s'écrit alors

$$\vec{\mathbf{E}}_r(r, t) = \frac{\beta_\mu^{(m)} k^2 \omega E_0}{4\pi c} \cdot \frac{e^{i(kr - \omega t + \frac{\pi}{2})}}{r} \cdot \sin \theta \vec{\mathbf{e}}_\phi. \quad (\text{B.27})$$

La figure 59 montre que le champ électrique rayonné par ce plan de dipôles magnétiques, $\vec{\mathbf{E}}_r'$, est dirigé suivant l'axe (Oy). Pour calculer ce champ il faut sommer les projections de l'équation (B.27) sur cet axe, d'où

$$\begin{aligned} \vec{\mathbf{E}}_r' &= -\vec{\mathbf{e}}_y \int_{\psi=0}^{2\pi} \int_{\rho=0}^{\infty} N(\rho) \Delta z |\vec{\mathbf{E}}_r| \sin \phi \rho d\rho d\psi \\ &= -\vec{\mathbf{e}}_y \frac{\beta_\mu^{(m)} k^2 \omega E_0 \Delta z}{4\pi c} \int_{\psi=0}^{2\pi} \int_{\rho=0}^{\infty} N(\rho) \frac{\sin \theta \sin \phi}{r} \cos(kr - \omega t + \frac{\pi}{2}) \rho d\rho d\psi. \end{aligned} \quad (\text{B.28})$$

Or, $\sin \theta = (R / \sin \phi) / r$ (figure 59). On en déduit, en utilisant $\rho d\rho = r dr$

$$\vec{\mathbf{E}}_r' = \vec{\mathbf{e}}_y \frac{\beta_\mu^{(m)} k^2 \omega E_0 \Delta z}{4\pi c} \int_{\psi=0}^{2\pi} \int_{r=0}^{\infty} N(r) \frac{R}{r} \sin(kr - \omega t) dr d\psi \quad (\text{B.29})$$

$$= \vec{\mathbf{e}}_y \frac{\beta_\mu^{(m)} k^2 \omega E_0 \Delta z}{2c} \int_{r=0}^{\infty} N(r) \frac{R}{r} \sin(kr - \omega t) dr. \quad (\text{B.30})$$

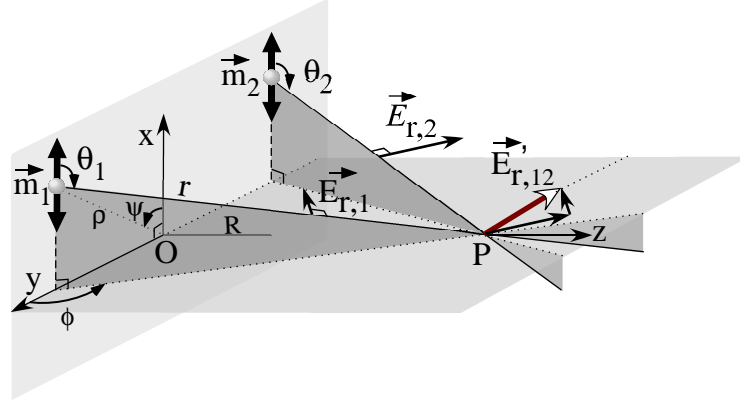


Figure 59 - Rayonnement en P d'un couple de dipôles magnétiques (\vec{m}_1 et \vec{m}_2) situés dans le plan (xOy) et disposés de façon symétrique par rapport à (Ox). Le champ $\vec{E}_{r,12}$, somme des champs $\vec{E}_{r,1} + \vec{E}_{r,2}$ rayonnés par \vec{m}_1 et \vec{m}_2 est dirigé suivant \vec{e}_y .

En utilisant la même méthode que pour les dipôles électriques, on obtient

$$\vec{E}_r' = \frac{\beta_\mu^{(m)} \omega^2 E_0 \Delta z}{2 c^2} N(0) \cos(kR - \omega t) \vec{e}_y. \quad (B.31)$$

Ce champ est en phase avec le champ incident et perpendiculaire à ce champ. Le champ total, $\vec{E} + \vec{E}_r'$ a donc tourné par rapport au champ incident ; d'où la contribution des dipôles magnétiques à l'activité optique.

En sommant les contributions dipolaires électriques et magnétiques, la rotation totale vaut $-2\pi^2/(\lambda^2)(\beta_\mu^{(e)} + \beta_\mu^{(m)}) N \Delta z$. Cette formule est identique à la rotation obtenue par la résolution directe de l'équation d'onde présentée dans la première partie de la thèse (équation (I.20)). Notons que, compte tenu de $\beta_\mu^{(e)} = \beta_\mu^{(m)}$, $\vec{E}_r^{(e)} = \vec{E}_r^{(m)}$ et l'on retrouve l'égalité des contributions dues aux dipôles électriques et magnétiques.

À partir de la théorie de la diffusion moléculaire, on retrouve donc les résultats obtenus par la résolution directe de l'équation d'onde pour les champs. Elle montre de plus de façon très claire pourquoi d'une part, les **dipôles électriques** doivent être induits **perpendiculairement au**

champ électrique de l'onde incidente et en quadrature, et d'autre part les **dipôles magnétiques** doivent être induits également en quadrature par rapport au champ électrique de l'onde incidente, mais **parallèlement à ce champ**.

Annexe C

Formules d'analyse tensorielle

Sommaire

A.	Définitions et propriétés élémentaires des tenseurs.	218
A.1	Notations	218
A.2	Relations de changement de base d'un tenseur	218
A.3	Produit extérieur.	219
A.4	Contractions de tenseurs.	220
A.5	Tenseurs isotropes.	221
A.6	Quelques propriétés des tenseurs $[\delta]$ et $[\epsilon]$.	222
A.7	Moyenne isotrope de tenseurs.	223
B.	Moyenne du dipôle électrique pour l'activité optique	226
C.	Moyenne du dipôle électrique pour l'effet Faraday	227
D.	Moyenne du dipôle électrique magnétochiral	229
E.	Calcul de la moyenne isotrope des termes décrivant le moment dipolaire magnétique.	234
F.	Calcul de la moyenne isotrope des termes décrivant le moment quadrupolaire électrique.	237
G.	Inversion du tenseur $[A]$ perturbé par un champ magnétique.	240
H.	Expression de la constante de magnétochiralité en termes de modes normaux	243

Nous regroupons dans cette annexe quelques propriétés tensorielles utiles aux calculs menés dans la partie I. Les premiers paragraphes de cette annexe sont très fortement inspirés des références [213, 214, 215].

A. Définitions et propriétés élémentaires des tenseurs.

A.1 Notations

Dans le manuscrit et dans cette annexe, un tenseur de rang n est noté $[\mathbf{A}]_{i_1 i_2 \dots i_n}$. Quand il n'y a aucun doute sur le rang d'un tenseur, l'écriture des indices $\{i_1, i_2 \dots i_n\}$ est omise. Deux exceptions à cette notation sont utilisées. Les tenseurs de rang 0, qui ne se rapportent à aucune direction de l'espace, sont les scalaires ; ils sont notés comme un scalaire habituel (e pour la charge de l'électron par exemple). Les tenseurs de rang 1 sont les vecteurs habituels (nous utilisons la polarisation comme exemple de tenseur de rang 1 dans la suite). Ils sont parfois notés sous la forme habituelle, $\vec{\mathbf{p}}$ pour la polarisation par exemple ou $\vec{\mathbf{E}}$ pour le champ électrique. La polarisabilité est un exemple de *tenseur* de rang 2, noté $[\alpha]_{ij}$. Dans une base orthonormée $(O, \vec{\mathbf{e}}_1, \vec{\mathbf{e}}_2, \vec{\mathbf{e}}_3)$, on peut écrire $\vec{\mathbf{E}} = E_1 \vec{\mathbf{e}}_1 + E_2 \vec{\mathbf{e}}_2 + E_3 \vec{\mathbf{e}}_3$ et $\vec{\mathbf{p}} = p_1 \vec{\mathbf{e}}_1 + p_2 \vec{\mathbf{e}}_2 + p_3 \vec{\mathbf{e}}_3$. On a alors

$$\begin{cases} p_1 = \varepsilon_0 (\alpha_{11} E_1 + \alpha_{12} E_2 + \alpha_{13} E_3) \\ p_2 = \varepsilon_0 (\alpha_{21} E_1 + \alpha_{22} E_2 + \alpha_{23} E_3) \\ p_3 = \varepsilon_0 (\alpha_{31} E_1 + \alpha_{32} E_2 + \alpha_{33} E_3) . \end{cases} \quad (\text{C.1})$$

A.2 Relations de changement de base d'un tenseur

Le calcul des propriétés tensorielles d'une molécule, comme sa polarisabilité par exemple, est en général beaucoup plus facile dans un système d'axes orientés d'une façon particulière par rapport à cette molécule. Pour obtenir les propriétés de cette molécule dans le repère du laboratoire, il faut alors effectuer un changement de base du tenseur. On considère deux bases

\mathcal{B} et \mathcal{B}' dont les axes sont numérotés u et u' . On note $\lambda_{u',u}$ le cosinus directeur de l'axe u' de \mathcal{B}' par rapport à l'axe u de \mathcal{B} , c'est-à-dire $\lambda_{u',u} = \vec{e}_{u'} \cdot \vec{e}_u$. On montre alors qu'un vecteur \vec{p} (de composantes (p_1, p_2, p_3) dans la base \mathcal{B} s'écrit dans la base \mathcal{B}'

$$\begin{cases} p_{1'} = \lambda_{11}p_1 + \lambda_{12}p_2 + \lambda_{13}p_3 \\ p_{2'} = \lambda_{21}p_1 + \lambda_{22}p_2 + \lambda_{23}p_3 \\ p_{3'} = \lambda_{31}p_1 + \lambda_{32}p_2 + \lambda_{33}p_3 \end{cases} \quad (\text{C.2})$$

Pour un tenseur de rang 2, comme par exemple $[\alpha]_{ij}$, on montre en utilisant les relations (C.1) et (C.2) que cette relation se généralise à

$$\alpha_{i'j'} = \sum_{i,j=1}^3 \lambda_{i'i} \lambda_{j'j} \alpha_{ij}. \quad (\text{C.3})$$

La convention des sommations d'Einstein a été adoptée :

Quand deux indices dans une expression tensorielle ont le même symbole, il est implicite qu'il faut faire la sommation sur toutes les valeurs de cet indice.

Par exemple, l'expression précédente s'écrit

$$\alpha_{i'j'} = \lambda_{i'i} \lambda_{j'j} \alpha_{ij}. \quad (\text{C.4})$$

Enfin, la relation de changement de base C.4 se généralise à un tenseur de rang n :

$$\alpha_{i'_1 i'_2 \dots i'_n} = \lambda_{i'_1 i_1} \lambda_{i'_2 i_2} \dots \lambda_{i'_n i_n} \alpha_{i_1 i_2 \dots i_n}. \quad (\text{C.5})$$

A.3 Produit extérieur.

On considère deux tenseurs de rang 1, notés \vec{p} et \vec{q} . Le *produit extérieur* de ces deux tenseurs, noté $\vec{p} \vec{q}$, est le tenseur de rang deux formé par les quantités obtenues en multipliant chaque composante p_α par une composante q_β . Si on appelle $[\mathbf{T}]_{\alpha\beta}$ ce tenseur, on a donc

$$T_{\alpha\beta} = p_\alpha q_\beta. \quad (\text{C.6})$$

De façon plus générale, le produit extérieur de deux tenseurs de rangs m et n notés $[\mathbf{A}]_{\alpha_1\alpha_2\ldots\alpha_m}$ et $[\mathbf{B}]_{\beta_1\beta_2\ldots\beta_n}$, est un tenseur de rang $m+n$. On le note

$$[\mathbf{C}] = [\mathbf{A}] [\mathbf{B}]. \quad (\text{C.7})$$

avec \mathbf{C} défini par

$$C_{\alpha_1\alpha_2\ldots\alpha_m,\beta_1\beta_2\ldots\beta_n} = A_{\alpha_1\alpha_2\ldots\alpha_m} B_{\beta_1\beta_2\ldots\beta_n}. \quad (\text{C.8})$$

A.4 Contractions de tenseurs.

Une contraction tensorielle d'un tenseur de rang supérieur à deux est obtenue en prenant deux indices de ce tenseur égaux et en sommant sur les trois valeurs de cet indice. Par exemple, si on note S la contraction du tenseur $[\mathbf{T}]$ du paragraphe précédent, elle s'écrit

$$S = T_{\alpha\alpha} = T_{11} + T_{22} + T_{33} = p_1q_1 + p_2q_2 + p_3q_3 \quad (\text{C.9})$$

Quand le tenseur à contracter est défini par un produit extérieur, comme $[\mathbf{T}] = \vec{\mathbf{p}} \vec{\mathbf{q}}$ par exemple, la contraction est notée « \cdot », $S = \vec{\mathbf{p}} \cdot \vec{\mathbf{q}}$ par exemple. On remarque que $\vec{\mathbf{p}} \cdot \vec{\mathbf{q}}$ est le produit scalaire de $\vec{\mathbf{p}}$ et $\vec{\mathbf{q}}$.

Pour des tenseurs de rangs deux notés $[\mathbf{P}]_{\alpha\beta}$ et $[\mathbf{Q}]_{\gamma\delta}$, le résultat de la contraction de leur produit extérieur est un tenseur de rang 2 noté $([\mathbf{P}] \cdot [\mathbf{Q}])_{\alpha\delta}$ défini par

$$([\mathbf{P}] \cdot [\mathbf{Q}])_{\alpha\delta} = [\mathbf{P}]_{\alpha\beta} [\mathbf{Q}]_{\beta\delta}. \quad (\text{C.10})$$

Avec cette règle, la contraction du produit extérieur d'un tenseur de rang 2 avec un tenseur de rang 1 donne le produit matriciel habituel. Par exemple, l'équation C.1 s'écrit

$$\vec{\mathbf{p}} = \varepsilon_0 [\boldsymbol{\alpha}] \cdot \vec{\mathbf{E}}. \quad (\text{C.11})$$

Enfin, on peut faire des contractions multiples en itérant le procédé. Par exemple, on obtient un scalaire en faisant la double contraction, notée

$[\mathbf{P}] : [\mathbf{Q}]$, de $[\mathbf{P}] [\mathbf{Q}]$. Elle est définie par

$$[\mathbf{P}] : [\mathbf{Q}] = [\mathbf{P}]_{\alpha\beta} [\mathbf{Q}]_{\beta\alpha}. \quad (\text{C.12})$$

A.5 Tenseurs isotropes.

Les tenseurs qui décrivent les propriétés des milieux isotropes, qu'on appelle *tenseurs isotropes*, doivent être invariants par une rotation quelconque des axes du repère. Par exemple un scalaire est un tenseur isotrope de rang 0. En utilisant les relations C.5, il est possible de trouver les tenseurs isotropes d'autres rangs [216]. On montre qu'il n'y a pas de tenseur isotrope d'ordre 1. A un facteur multiplicatif près, il y a un seul tenseur isotrope d'ordre 2 : c'est le tenseur identité noté $[\delta]$ dont les composantes sont définies par

$$\delta_{\alpha\beta} = \begin{cases} 1 & \text{si } \alpha = \beta \\ 0 & \text{sinon} \end{cases}. \quad (\text{C.13})$$

Il y a également un seul tenseur isotrope d'ordre 3 : c'est le tenseur de *Levy-Civita* noté $[\epsilon]$ et défini par

$$\epsilon_{\alpha\beta\gamma} = \begin{cases} 1 & \text{si } \alpha\beta\gamma \text{ est une permutation circulaire de } 123 \\ -1 & \text{si } \alpha\beta\gamma \text{ est une permutation circulaire de } 321 \\ 0 & \text{si deux indices sont égaux} \end{cases}.$$

(C.14)

On montre [217] que les tenseurs isotropes de rang supérieur peuvent s'exprimer comme des produits extérieurs de $[\delta]$ et $[\epsilon]$.

Par exemple, pour former un tenseur isotrope de rang 4, il faut faire le produit extérieur de deux tenseurs $[\delta]$ (qui sont de rang 2). Si on note ce produit $[\zeta]_{\alpha\beta\gamma\delta}$, on voit qu'il n'y a que trois produits différents (que l'on

nomme $[\zeta^{(1)}]$, $[\zeta^{(2)}]$ et $[\zeta^{(3)}]$, à savoir

$$\begin{aligned} [\zeta^{(1)}]_{\alpha\beta\gamma\delta} &= [\delta]_{\alpha\beta} [\delta]_{\gamma\delta} \\ [\zeta^{(2)}]_{\alpha\beta\gamma\delta} &= [\delta]_{\alpha\gamma} [\delta]_{\beta\delta} \\ [\zeta^{(3)}]_{\alpha\beta\gamma\delta} &= [\delta]_{\alpha\delta} [\delta]_{\beta\gamma} . \end{aligned} \quad (\text{C.15})$$

Ce sont les trois seuls tenseurs isotropes de rang 4.

Nous utilisons également des tenseurs isotropes de rang 5. Ceux-ci sont formés par le produit extérieur d'un tenseur $[\epsilon]$ (de rang 3) et d'un tenseur $[\delta]$ (de rang 2). Il y en a autant que de combinaisons de 3 indices parmi 5, c'est-à-dire 10. On les note $[\eta^{(i)}]_{\alpha\beta\gamma\delta\epsilon}$ et on les définit par

$$\begin{aligned} [\eta^{(1)}]_{\alpha\beta\gamma\delta\epsilon} &= [\epsilon]_{\alpha\beta\gamma} [\delta]_{\delta\epsilon} , & [\eta^{(6)}]_{\alpha\beta\gamma\delta\epsilon} &= [\epsilon]_{\alpha\delta\epsilon} [\delta]_{\beta\gamma} \\ [\eta^{(2)}]_{\alpha\beta\gamma\delta\epsilon} &= [\epsilon]_{\alpha\beta\delta} [\delta]_{\gamma\epsilon} , & [\eta^{(7)}]_{\alpha\beta\gamma\delta\epsilon} &= [\epsilon]_{\beta\gamma\delta} [\delta]_{\alpha\epsilon} \\ [\eta^{(3)}]_{\alpha\beta\gamma\delta\epsilon} &= [\epsilon]_{\alpha\beta\epsilon} [\delta]_{\gamma\delta} , & [\eta^{(8)}]_{\alpha\beta\gamma\delta\epsilon} &= [\epsilon]_{\beta\gamma\epsilon} [\delta]_{\alpha\delta} \\ [\eta^{(4)}]_{\alpha\beta\gamma\delta\epsilon} &= [\epsilon]_{\alpha\gamma\delta} [\delta]_{\beta\epsilon} , & [\eta^{(9)}]_{\alpha\beta\gamma\delta\epsilon} &= [\epsilon]_{\beta\delta\epsilon} [\delta]_{\alpha\gamma} \\ [\eta^{(5)}]_{\alpha\beta\gamma\delta\epsilon} &= [\epsilon]_{\alpha\gamma\epsilon} [\delta]_{\beta\delta} , & [\eta^{(10)}]_{\alpha\beta\gamma\delta\epsilon} &= [\epsilon]_{\gamma\delta\epsilon} [\delta]_{\alpha\beta} . \end{aligned} \quad (\text{C.16})$$

A.6 Quelques propriétés des tenseurs $[\delta]$ et $[\epsilon]$.

Les propriétés qui suivent sont utilisées pour les démonstrations des paragraphes suivants :

$$\begin{aligned} \delta_{ij}\delta_{ij} &= 3 & (\text{a}) \\ \delta_{ij}\delta_{ik} &= \delta_{jk} & (\text{b}) \\ \epsilon_{ijk}\epsilon_{ijk} &= 6 & (\text{c}) \\ \epsilon_{ijk}\epsilon_{ijl} &= 2\delta_{kl} & (\text{d}) \\ \epsilon_{ijk}\epsilon_{ilm} &= \delta_{jl}\delta_{km} - \delta_{jm}\delta_{kl} & (\text{e}) \\ \epsilon_{ijk}a_ib_j &= (\vec{a} \wedge \vec{b})_k & (\text{f}) \end{aligned} \quad (\text{C.17})$$

A.7 Moyenne isotrope de tenseurs.

Pour modéliser les propriétés optiques d'un milieu composé d'une collection isotrope de molécules, il faut souvent moyenner, sur toutes les orientations possibles de la molécule, ses propriétés microscopiques calculées dans une orientation donnée.

Par exemple, on calcule une grandeur tensorielle de rang 3 que l'on note $[\mathbf{P}]_{\alpha\beta\gamma}$ dans le référentiel de la molécule désigné par des indices grecs et on cherche à calculer la moyenne de ce tenseur pour toutes les orientations de la molécule dans le repère du laboratoire. On note $\langle [\mathbf{P}]_{ijk} \rangle$ cette moyenne, les lettres romaines étant utilisées pour le repère du laboratoire. Quelque soit l'orientation de la molécule, les grandeurs $[\mathbf{P}]_{\alpha\beta\gamma}$ attachées à la molécule ne changent pas. La relation C.5 permet de relier les tenseurs $[\mathbf{P}]$ dans les deux référentiels :

$$P_{ijk} = \lambda_{i\alpha} \lambda_{j\beta} \lambda_{k\gamma} P_{\alpha\beta\gamma}. \quad (\text{C.18})$$

On peut alors écrire

$$\begin{aligned} \langle P_{ijk} \rangle &= \langle \lambda_{i\alpha} \lambda_{j\beta} \lambda_{k\gamma} P_{\alpha\beta\gamma} \rangle \\ &= \langle \lambda_{i\alpha} \lambda_{j\beta} \lambda_{k\gamma} \rangle P_{\alpha\beta\gamma}. \end{aligned} \quad (\text{C.19})$$

Pour un tenseur de rang n , l'opération revient à moyenner des produits de cosinus directeurs. Le problème est formellement résolu et une procédure générale permettant ce calcul a été proposée [217]. Cependant, comme dans cette thèse nous n'avons besoin que des moyennes de tenseurs de rangs inférieurs ou égaux à 5, nous avons préféré utiliser des méthodes *ad hoc* basées sur la propriété suivante : la moyenne d'un tenseur de rang n est une combinaison linéaire des tenseurs isotropes de rang n .

A.7.a Moyenne d'un tenseur de rang 2.

Comme les seuls tenseurs isotropes de rang 2 sont proportionnels à $[\delta]$, la moyenne d'un tenseur de rang 2 noté $[\mathbf{P}]$ s'écrit

$$\langle P_{ij} \rangle = x \delta_{ij}. \quad (\text{C.20})$$

x est une constante que l'on cherche à calculer. Pour cela, on multiplie cette équation à gauche et droite par δ_{ij} . Comme $[\delta]$ est invariant par rotation, on peut le rentrer dans la moyenne et, en tenant compte de (C.17.a) on obtient

$$\langle P_{ij} \rangle \delta_{ij} = \langle P_{ij} \delta_{ij} \rangle = x \delta_{ij} \delta_{ij} = 3x. \quad (\text{C.21})$$

Or $\langle P_{ij} \delta_{ij} \rangle = \langle P_{ii} \rangle$ est la moyenne de la trace de $[\mathbf{P}]$ (notée $\text{Tr}([\mathbf{P}])$). Comme c'est un scalaire, on peut supprimer le symbole moyenne et on en déduit

$$\langle P_{ij} \rangle = \frac{1}{3} \text{Tr}([\mathbf{P}]) \quad \delta_{ij} = \frac{1}{3} (P_{\alpha\alpha}) \delta_{ij}. \quad (\text{C.22})$$

A.7.b Moyenne d'un tenseur de rang 3.

Les seuls tenseurs isotropes de rang 3 sont proportionnels à $[\epsilon]$. La moyenne d'un tenseur $[\mathbf{P}]_{ijk}$ de rang 3 s'écrit donc

$$\langle P_{ijk} \rangle = x \epsilon_{ijk} \quad (\text{C.23})$$

où x est une constante que l'on cherche à calculer. On multiplie à gauche et à droite cette équation par ϵ_{ijk} . Comme $[\epsilon]$ est invariant par rotation, en utilisant la formule (C.17.c), on obtient

$$\langle P_{ijk} \rangle \epsilon_{ijk} = x \epsilon_{ijk} \epsilon_{ijk} \quad (\text{C.24a})$$

$$\langle P_{ijk} \epsilon_{ijk} \rangle = 6x. \quad (\text{C.24b})$$

Le membre de gauche de la dernière équation est la moyenne isotrope d'un scalaire, elle est donc égale à ce scalaire, d'où

$$\langle P_{ijk} \rangle = \frac{1}{6} (P_{\alpha\beta\gamma} \epsilon_{\alpha\beta\gamma}) \epsilon_{ijk}. \quad (\text{C.25})$$

A.7.c Moyenne d'un tenseur de rang 4.

Nous avons vu qu'il y a trois tenseurs isotropes de rang 4 : $[\zeta^{(1)}]$, $[\zeta^{(2)}]$ et $[\zeta^{(3)}]$. La moyenne d'un tenseur $[\mathbf{P}]_{ijkl}$ de rang 4 s'écrit donc

comme une combinaison linéaire de ces trois tenseurs, soit

$$\langle P_{ijkl} \rangle = x_1 \zeta_{ijkl}^{(1)} + x_2 \zeta_{ijkl}^{(2)} + x_3 \zeta_{ijkl}^{(3)} \quad (\text{C.26})$$

où x_1 , x_2 et x_3 sont des constantes à déterminer. On multiplie les deux membres de cette égalité successivement par $\zeta_{ijkl}^{(1)}$, $\zeta_{ijkl}^{(2)}$ et $\zeta_{ijkl}^{(3)}$. Compte tenu des définitions des tenseurs $[\zeta]$ et des relations (C.17), on en déduit le système d'équations suivantes

$$\langle P_{ijkl} \rangle \zeta_{ijkl}^{(1)} = 9x_1 + 3x_2 + 3x_3 \quad (\text{C.27a})$$

$$\langle P_{ijkl} \rangle \zeta_{ijkl}^{(2)} = 3x_1 + 9x_2 + 3x_3 \quad (\text{C.27b})$$

$$\langle P_{ijkl} \rangle \zeta_{ijkl}^{(3)} = 3x_1 + 3x_2 + 9x_3 \quad (\text{C.27c})$$

Les tenseurs $[\zeta]$ sont invariants par rotation. On les rentre dans la moyenne dans les membres de gauche. On obtient alors des scalaires. On peut alors supprimer le signe $\langle \cdot \rangle$ et on obtient un système d'équations linéaires dont la résolution donne

$$x_1 = \frac{1}{30} \left(4 \zeta_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(1)} - \zeta_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(2)} - \zeta_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(3)} \right) P_{\alpha\beta\gamma\delta} \quad (\text{C.28a})$$

$$x_2 = \frac{1}{30} \left(-\zeta_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(1)} + 4 \zeta_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(2)} - \zeta_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(3)} \right) P_{\alpha\beta\gamma\delta} \quad (\text{C.28b})$$

$$x_3 = \frac{1}{30} \left(-\zeta_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(1)} - \zeta_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(2)} + 4 \zeta_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(3)} \right) P_{\alpha\beta\gamma\delta}. \quad (\text{C.28c})$$

On en déduit

$$\langle P_{ijkl} \rangle = \frac{1}{30} \left[\left(4 \zeta_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(1)} - \zeta_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(2)} - \zeta_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(3)} \right) P_{\alpha\beta\gamma\delta} \zeta_{ijkl}^{(1)} + \left(-\zeta_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(1)} + 4 \zeta_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(2)} - \zeta_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(3)} \right) P_{\alpha\beta\gamma\delta} \zeta_{ijkl}^{(2)} + \left(-\zeta_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(1)} - \zeta_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(2)} + 4 \zeta_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(3)} \right) P_{\alpha\beta\gamma\delta} \zeta_{ijkl}^{(3)} \right].$$

(C.29)

A.7.d Moyenne d'un tenseur de rang 5.

Il y a dix tenseurs isotropes de rang 5 que l'on a noté $[\boldsymbol{\eta}^{(1)}]$ à $[\boldsymbol{\eta}^{(10)}]$. La moyenne d'un tenseur $[\mathbf{P}]_{ijklm}$ de rang 5 s'écrit donc

$$\langle P_{ijklm} \rangle = x_1 \eta_{ijklm}^{(1)} + x_2 \eta_{ijklm}^{(2)} + \dots + x_{10} \eta_{ijklm}^{(10)} \quad (\text{C.30})$$

où x_1 à x_{10} sont des constantes à déterminer. On multiplie les deux membres de cette égalité successivement par $\eta_{ijklm}^{(1)}$ à $\eta_{ijklm}^{(10)}$ ce qui, compte tenu des définitions des tenseurs $[\boldsymbol{\eta}]$ et des relations (C.17), conduit à un système d'équations linéaires à résoudre sur le modèle du paragraphe précédent. La résolution de ce système montre que *les tenseurs $[\boldsymbol{\eta}]$ ne sont pas linéairement indépendants* : les quatre derniers peuvent être exprimés en fonction des 6 premiers sous la forme suivante [218] :

$$[\boldsymbol{\eta}^{(7)}] = [\boldsymbol{\eta}^{(1)}] - [\boldsymbol{\eta}^{(2)}] + [\boldsymbol{\eta}^{(4)}] \quad (\text{C.31a})$$

$$[\boldsymbol{\eta}^{(8)}] = [\boldsymbol{\eta}^{(1)}] - [\boldsymbol{\eta}^{(3)}] + [\boldsymbol{\eta}^{(5)}] \quad (\text{C.31b})$$

$$[\boldsymbol{\eta}^{(9)}] = [\boldsymbol{\eta}^{(2)}] - [\boldsymbol{\eta}^{(3)}] + [\boldsymbol{\eta}^{(6)}] \quad (\text{C.31c})$$

$$[\boldsymbol{\eta}^{(10)}] = [\boldsymbol{\eta}^{(4)}] - [\boldsymbol{\eta}^{(5)}] + [\boldsymbol{\eta}^{(6)}] \quad (\text{C.31d})$$

Il y a donc plusieurs expressions possibles de la moyenne que l'on cherche. Une solution du système, qui a l'avantage d'être symétrique et que nous utilisons est

$$x_i = \frac{1}{30} [\boldsymbol{\eta}^{(i)}]_{\alpha\beta\gamma\delta\epsilon} P_{\alpha\beta\gamma\delta\epsilon}. \quad (\text{C.32})$$

B. Calcul de la moyenne isotrope des termes du dipole électrique décrivant l'activité optique

Dans ce paragraphe, nous démontrons la formule de moyennage isotrope du moment dipolaire modélisant l'activité optique. C'est une somme de vecteurs que l'on note $\vec{\mu}$ définis par des équations du type :

$$\vec{\mu} = [\mathbf{B}^{(1)}] z_0 \cdot \vec{\mathbf{E}} \quad (\text{C.33})$$

où $[\mathbf{B}^{(1)}]$ est un tenseur de rang 2 et z_0 est la coordonnée sur l'axe $\vec{\mathbf{e}}_z$ d'un point de la molécule (un centre atomique par exemple) dont le vecteur position est $\vec{\mathbf{r}}$. On peut remplacer z_0 par $\vec{\mathbf{r}} \cdot \vec{\mathbf{e}}_z$. L'expression C.33 se réécrit, en faisant apparaître les indices

$$\mu_i = B_{ij}^{(1)} r_k (\vec{\mathbf{e}}_z)_k E_j. \quad (\text{C.34})$$

Pour calculer $\langle \mu_i \rangle$ remarquons que $\vec{\mathbf{e}}_z$ et $\vec{\mathbf{E}}$ sont fixes par rapport au référentiel du laboratoire. Ils peuvent donc être sortis de la moyenne et on obtient

$$\langle \mu_i \rangle = \langle B_{ij}^{(1)} r_k \rangle (\vec{\mathbf{e}}_z)_k E_j. \quad (\text{C.35})$$

Le tenseur de rang 3 défini par le produit extérieur de $[\mathbf{B}^{(1)}]_{ij}$ et de $\vec{\mathbf{r}}_k$ est noté $[\mathbf{B}]_{ijk}$. D'après la formule (C.25), sa moyenne s'écrit

$$\langle B_{ijk} \rangle = \frac{1}{6} (\epsilon_{\alpha\beta\gamma} B_{\alpha\beta\gamma}) \epsilon_{ijk}. \quad (\text{C.36})$$

On a donc, en utilisant (C.17.f)

$$\langle \mu_i \rangle = \frac{1}{6} (\epsilon_{\alpha\beta\gamma} B_{\alpha\beta}^{(1)} r_\gamma) \epsilon_{ijk} (\vec{\mathbf{e}}_z)_k E_j = -\frac{1}{6} (\epsilon_{\alpha\beta\gamma} B_{\alpha\beta}^{(1)} r_\gamma) \vec{\mathbf{e}}_z \wedge \vec{\mathbf{E}}. \quad (\text{C.37})$$

C. Calcul de la moyenne isotrope des termes du dipole électrique décrivant l'effet Faraday.

Dans ce paragraphe, la formule de moyennage isotrope du moment dipolaire électrique modélisant l'effet Faraday est démontrée. C'est un vecteur que l'on note $\vec{\mu}$ défini par

$$\vec{\mu} = [\mathbf{B}^{(1)}] \cdot ([\epsilon] \cdot \vec{\mathbf{H}}) \cdot [\mathbf{B}^{(2)}] \cdot \vec{\mathbf{E}} \quad (\text{C.38})$$

où $[\mathbf{B}^{(1)}]$ et $[\mathbf{B}^{(2)}]$ sont des tenseurs de rang 2. Cette équation s'écrit, en faisant apparaître les indices,

$$\mu_i = B_{ik}^{(1)} \epsilon_{klm} H_m B_{lj}^{(2)} E_j. \quad (\text{C.39})$$

$\vec{\mathbf{H}}$ est le champ appliqué de l'extérieur. Il ne tourne donc pas avec la molécule. Il en est de même pour $\vec{\mathbf{E}}$. Le moyennage isotrope de $\vec{\mu}$ va donc porter seulement sur les tenseurs $[\mathbf{B}^{(1)}]$ et $[\mathbf{B}^{(2)}]$:

$$\langle \mu_i \rangle = \langle B_{ik}^{(1)} B_{lj}^{(2)} \rangle \epsilon_{klm} H_m E_j. \quad (\text{C.40})$$

On note $[\mathbf{B}]_{iklj}$ le tenseur de rang 4 formé par le produit extérieur de $[\mathbf{B}^{(1)}]_{ik}$ et de $[\mathbf{B}^{(2)}]_{lj}$. D'après les formules (C.26) et (C.28), sa moyenne s'écrit

$$\langle B_{iklj} \rangle = x_1 \zeta_{iklj}^{(1)} + x_2 \zeta_{iklj}^{(2)} + x_3 \zeta_{iklj}^{(3)} \quad (\text{C.41})$$

avec

$$x_1 = \frac{1}{30} \left(4 \zeta_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(1)} - \zeta_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(2)} - \zeta_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(3)} \right) B_{\alpha\beta\gamma\delta} \quad (\text{C.42a})$$

$$x_2 = \frac{1}{30} \left(-\zeta_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(1)} + 4 \zeta_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(2)} - \zeta_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(3)} \right) B_{\alpha\beta\gamma\delta} \quad (\text{C.42b})$$

$$x_3 = \frac{1}{30} \left(-\zeta_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(1)} - \zeta_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(2)} + 4 \zeta_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(3)} \right) B_{\alpha\beta\gamma\delta} \quad (\text{C.42c})$$

Compte tenu des expressions définissant les tenseurs $[\zeta]$ (équations C.15), la combinaison des équations (C.40) et (C.41) donne

$$\langle \mu_i \rangle = x_1 \delta_{ik} \delta_{lj} \epsilon_{klm} H_m E_j + x_2 \delta_{il} \delta_{kj} \epsilon_{klm} H_m E_j + x_3 \delta_{ij} \delta_{kl} \epsilon_{klm} H_m E_j \quad (\text{C.43a})$$

$$= x_1 \epsilon_{ijm} H_m E_j + x_2 \epsilon_{jim} H_m E_j + x_3 \epsilon_{kkm} H_m E_i \quad (\text{C.43b})$$

$$= (x_2 - x_1) \epsilon_{jim} H_m E_j. \quad (\text{C.43c})$$

La relation (C.17.f) permet de l'exprimer sous la forme

$$\langle \vec{\mu} \rangle = (x_2 - x_1) \vec{\mathbf{H}} \wedge \vec{\mathbf{E}} \quad (\text{C.44})$$

L'utilisation des relations (C.42) et (C.15) conduit alors à

$$\begin{aligned} \langle \vec{\mu} \rangle &= x' \vec{\mathbf{H}} \wedge \vec{\mathbf{E}} \\ \text{avec} \quad x' &= \frac{1}{6} (\delta_{\alpha\gamma} \delta_{\beta\delta} - \delta_{\alpha\beta} \delta_{\gamma\delta}) B_{\alpha\beta\gamma\delta} \\ &= \frac{1}{6} \left(B_{\alpha\beta}^{(1)} B_{\alpha\beta}^{(2)} - B_{\alpha\alpha}^{(1)} B_{\beta\beta}^{(2)} \right) \end{aligned} \quad (\text{C.45})$$

D. Calcul de la moyenne isotrope des termes du dipole électrique décrivant l'indice magnétochiral.

La formule de moyennage isotrope du moment dipolaire électrique modélisant la magnétochiralité est démontrée. C'est un vecteur que l'on note $\vec{\mu}$ défini par une expression du type

$$\vec{\mu} = [\mathbf{B}^{(1)}] \cdot ([\epsilon] \cdot \vec{\mathbf{H}}) \cdot [\mathbf{B}^{(2)}] \cdot k z_0 \vec{\mathbf{E}} \quad (\text{C.46})$$

où $[\mathbf{B}^{(1)}]$ et $[\mathbf{B}^{(2)}]$ sont des tenseurs de rang 2 et z_0 est la coordonnée sur l'axe $\vec{\mathbf{e}}_z$ d'un atome, c'est à dire sur l'axe défini par le vecteur d'onde $\vec{\mathbf{k}}$. En notant $\vec{\mathbf{r}}$ la position de cet atome, on a $k z_0 = k \vec{\mathbf{r}} \cdot \vec{\mathbf{e}}_z = r_n k_n$. L'équation précédente s'écrit donc

$$\mu_i = B_{ik}^{(1)} \epsilon_{klm} H_m B_{lj}^{(2)} r_n k_n E_j \quad (\text{C.47})$$

Les seules parties qui sont liées à la molécule dans cette expression sont les tenseurs $[\mathbf{B}^{(i)}]$ et le vecteur $\vec{\mathbf{r}}$. On a donc

$$\langle \mu_i \rangle = \langle B_{ik}^{(1)} B_{lj}^{(2)} r_n \rangle \epsilon_{klm} H_m k_n E_j. \quad (\text{C.48})$$

On note $[\mathbf{B}]_{ikljn}$ le tenseur de rang 5 formé par le produit extérieur de $[\mathbf{B}^{(1)}]_{ik}$, de $[\mathbf{B}^{(2)}]_{lj}$ et de r_n . D'après la formule (C.30) sa moyenne s'écrit :

$$\langle B_{ikljn} \rangle = x_1 \eta_{ikljn}^{(1)} + x_2 \eta_{ikljn}^{(2)} + \dots + x_{10} \eta_{ikljn}^{(10)} \quad (\text{C.49})$$

avec :

$$x_i = \frac{1}{30} \left[\boldsymbol{\eta}^i \right]_{\alpha\beta\gamma\delta\epsilon} B_{\alpha\beta\gamma\delta\epsilon}. \quad (\text{C.50})$$

La formule (C.48) se réécrit donc :

$$\begin{aligned} \langle \mu_i \rangle = & x_1 \eta_{ikljn}^{(1)} \epsilon_{klm} H_m k_n E_j + \\ & x_2 \eta_{ikljn}^{(2)} \epsilon_{klm} H_m k_n E_j + \dots + x_{10} \eta_{ikljn}^{(10)} \epsilon_{klm} H_m k_n E_j. \end{aligned} \quad (\text{C.51})$$

Les expressions (C.16) donnant les $[\boldsymbol{\eta}]$ permettent de simplifier ce résultat :

$$\begin{aligned} \text{Cas de } x_1 : \quad \eta_{ikljn}^{(1)} \epsilon_{klm} H_m k_n E_j &= \epsilon_{ikl} \delta_{jn} \epsilon_{klm} H_m k_n E_j \\ &= 2 \delta_{im} H_m E_j k_j \\ &= 2 (\vec{\mathbf{E}} \cdot \vec{\mathbf{k}}) H_i \end{aligned} \quad (\text{C.52})$$

$$\begin{aligned} \text{Cas de } x_2 : \quad \eta_{ikljn}^{(2)} \epsilon_{klm} H_m k_n E_j &= \epsilon_{ikj} \delta_{ln} \epsilon_{klm} H_m k_n E_j \\ &= \epsilon_{ikj} \epsilon_{knm} H_m k_n E_j \\ &= \epsilon_{ikj} (\vec{\mathbf{k}} \wedge \vec{\mathbf{H}})_k E_j \\ &= \left((\vec{\mathbf{k}} \wedge \vec{\mathbf{H}}) \wedge \vec{\mathbf{E}} \right)_i \end{aligned} \quad (\text{C.53})$$

$$\begin{aligned} \text{Cas de } x_3 : \quad \eta_{ikljn}^{(3)} \epsilon_{klm} H_m k_n E_j &= \epsilon_{ikn} \delta_{lj} \epsilon_{klm} H_m k_n E_j \\ &= \epsilon_{ikn} \epsilon_{kjm} H_m k_n E_j \\ &= \epsilon_{ikn} (\vec{\mathbf{E}} \wedge \vec{\mathbf{H}})_k k_n \\ &= \left((\vec{\mathbf{E}} \wedge \vec{\mathbf{H}}) \wedge \vec{\mathbf{k}} \right)_i \end{aligned} \quad (\text{C.54})$$

$$\begin{aligned} \text{Cas de } x_4 : \quad \eta_{ikljn}^{(4)} \epsilon_{klm} H_m k_n E_j &= \epsilon_{ilj} \delta_{kn} \epsilon_{klm} H_m k_n E_j \\ &= \epsilon_{ilj} \epsilon_{nlm} H_m k_n E_j \\ &= \epsilon_{ilj} (\vec{\mathbf{H}} \wedge \vec{\mathbf{k}})_l E_j \\ &= \left((\vec{\mathbf{H}} \wedge \vec{\mathbf{k}}) \wedge \vec{\mathbf{E}} \right)_i \end{aligned} \quad (\text{C.55})$$

$$\begin{aligned}
\text{Cas de } x_5 : \quad \eta_{ikljn}^{(5)} \epsilon_{klm} H_m k_n E_j &= \epsilon_{iln} \delta_{kj} \epsilon_{klm} H_m k_n E_j \\
&= \epsilon_{iln} \epsilon_{jlm} H_m k_n E_j \\
&= \epsilon_{lni} (\vec{\mathbf{H}} \wedge \vec{\mathbf{E}})_l k_n \\
&= \left((\vec{\mathbf{H}} \wedge \vec{\mathbf{E}}) \wedge \vec{\mathbf{k}} \right)_i \quad (\text{C.56})
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\text{Cas de } x_6 : \quad \eta_{ikljn}^{(6)} \epsilon_{klm} H_m k_n E_j &= \epsilon_{ijn} \delta_{kl} \epsilon_{klm} H_m k_n E_j \\
&= 0 \quad (\text{C.57})
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\text{Cas de } x_7 : \quad \eta_{ikljn}^{(7)} \epsilon_{klm} H_m k_n E_j &= \epsilon_{klj} \delta_{in} \epsilon_{klm} H_m k_n E_j \\
&= 2\delta_{jm} \delta_{in} H_m k_n E_j \\
&= 2(\vec{\mathbf{E}} \cdot \vec{\mathbf{H}}) k_i \quad (\text{C.58})
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\text{Cas de } x_8 : \quad \eta_{ikljn}^{(8)} \epsilon_{klm} H_m k_n E_j &= \epsilon_{kln} \delta_{ij} \epsilon_{klm} H_m k_n E_j \\
&= 2\delta_{nm} H_m k_n E_i \\
&= 2(\vec{\mathbf{k}} \cdot \vec{\mathbf{H}}) E_i \quad (\text{C.59})
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\text{Cas de } x_9 : \quad \eta_{ikljn}^{(9)} \epsilon_{klm} H_m k_n E_j &= \epsilon_{kjn} \delta_{il} \epsilon_{klm} H_m k_n E_j \\
&= \epsilon_{kim} (\vec{\mathbf{E}} \wedge \vec{\mathbf{k}})_k H_m \\
&= \left(\vec{\mathbf{H}} \wedge (\vec{\mathbf{E}} \wedge \vec{\mathbf{k}}) \right)_i \quad (\text{C.60})
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\text{Cas de } x_{10} : \quad \eta_{ikljn}^{(10)} \epsilon_{klm} H_m k_n E_j &= \epsilon_{ljn} \delta_{ik} \epsilon_{klm} H_m k_n E_j \\
&= \epsilon_{ilm} (\vec{\mathbf{E}} \wedge \vec{\mathbf{k}})_l H_m \\
&= \left((\vec{\mathbf{E}} \wedge \vec{\mathbf{k}}) \wedge \vec{\mathbf{H}} \right)_i \quad (\text{C.61})
\end{aligned}$$

En résumé, le dipôle induit s'écrit

$$\begin{aligned}\vec{\mu} = & 2 x_1 (\vec{\mathbf{E}} \cdot \vec{\mathbf{k}}) \vec{\mathbf{H}} + 2 x_7 (\vec{\mathbf{E}} \cdot \vec{\mathbf{H}}) \vec{\mathbf{k}} + 2 x_8 (\vec{\mathbf{H}} \cdot \vec{\mathbf{k}}) \vec{\mathbf{E}} + \\ & (x_{10} - x_9)(\vec{\mathbf{E}} \wedge \vec{\mathbf{k}}) \wedge \vec{\mathbf{H}} + (x_3 - x_5)(\vec{\mathbf{E}} \wedge \vec{\mathbf{H}}) \wedge \vec{\mathbf{k}} + \\ & (x_4 - x_2)(\vec{\mathbf{H}} \wedge \vec{\mathbf{k}}) \wedge \vec{\mathbf{E}} \quad (\text{C.62})\end{aligned}$$

où les valeurs des constantes x sont données par la formule (C.50). On regroupe cette équation en trois termes :

$$\begin{aligned}\vec{\mu} = & (2 x_1 + x_3 - x_5 - x_4 + x_2) (\vec{\mathbf{E}} \cdot \vec{\mathbf{k}}) \vec{\mathbf{H}} + \\ & (2 x_7 + x_{10} - x_9 + x_4 - x_2) (\vec{\mathbf{E}} \cdot \vec{\mathbf{H}}) \vec{\mathbf{k}} + \\ & (2 x_8 - x_{10} + x_9 - x_3 + x_5) (\vec{\mathbf{H}} \cdot \vec{\mathbf{k}}) \vec{\mathbf{E}}. \quad (\text{C.63})\end{aligned}$$

Les constantes précédentes peuvent être symétrisées vis à vis des coordonnées d'espace $\vec{\mathbf{r}}_i$. L'expression de δ_{mol} (I.109) est symétrisée en trois parties :

– *Symétrisation de x_8* :

D'après l'expression de x_8 donnée dans le tableau 1, sa contribution à δ_{mol} , que l'on note $\delta_{mol}^{(8)}$, s'écrit

$$\delta_{mol}^{(8)} = 2 \sum_{i,j,k} \frac{g_k}{30\alpha_k^2} \cdot [\mathbf{B}_{ik}^{(0)}]_{\alpha\beta} [\mathbf{B}_{kj}^{(0)}]_{\gamma\delta} (\vec{\mathbf{r}}_j)_\epsilon [\boldsymbol{\epsilon}]_{\beta\gamma\epsilon} [\boldsymbol{\delta}]_{\alpha\delta}. \quad (\text{C.64})$$

En utilisant la propriété de symétrie $[\mathbf{B}_{ij}^{(0)}] = [\mathbf{B}_{ji}^{(0)}]^t$ (I.72), elle se réécrit

$$\delta_{mol}^{(8)} = 2 \sum_{i,j,k} \frac{g_k}{30\alpha_k^2} \cdot [\mathbf{B}_{ki}^{(0)}]_{\beta\alpha} [\mathbf{B}_{jk}^{(0)}]_{\delta\gamma} (\vec{\mathbf{r}}_j)_\epsilon [\boldsymbol{\epsilon}]_{\beta\gamma\epsilon} [\boldsymbol{\delta}]_{\alpha\delta}. \quad (\text{C.65})$$

Les indices muets i et j , α et δ et β et γ sont alors échangés pour obtenir

$$\begin{aligned}\delta_{mol}^{(8)} = & 2 \sum_{i,j,k} \frac{g_k}{30\alpha_k^2} \cdot [\mathbf{B}_{kj}^{(0)}]_{\gamma\delta} [\mathbf{B}_{ik}^{(0)}]_{\alpha\beta} (\vec{\mathbf{r}}_i)_\epsilon [\boldsymbol{\epsilon}]_{\gamma\beta\epsilon} [\boldsymbol{\delta}]_{\delta\alpha} \\ = & -2 \sum_{i,j,k} \frac{g_k}{30\alpha_k^2} \cdot [\mathbf{B}_{ik}^{(0)}]_{\alpha\beta} [\mathbf{B}_{kj}^{(0)}]_{\gamma\delta} (\vec{\mathbf{r}}_i)_\epsilon [\boldsymbol{\epsilon}]_{\beta\gamma\epsilon} [\boldsymbol{\delta}]_{\delta\alpha}. \quad (\text{C.66})\end{aligned}$$

On en déduit donc

$$\delta_{mol}^{(8)} = \sum_{i,j,k} \frac{g_k}{30\alpha_k^2} \cdot [\mathbf{B}_{ik}^{(0)}]_{\alpha\beta} [\mathbf{B}_{kj}^{(0)}]_{\gamma\delta} (\vec{\mathbf{r}}_{ij})_\epsilon [\epsilon]_{\beta\gamma\epsilon} [\delta]_{\alpha\delta} \quad (\text{C.67})$$

où $\vec{\mathbf{r}}_{ij} = \vec{\mathbf{r}}_j - \vec{\mathbf{r}}_i$.

– *Symétrisation de $x_{10} + x_3$:*

D’après les expressions de x_{10} et x_3 données dans le tableau 1, la contribution $x_{10} + x_3$ à δ_{mol} s’écrit

$$\delta_{mol}^{(10+3)} = \sum_{i,j,k} \frac{g_k}{30\alpha_k^2} \cdot [\mathbf{B}_{ik}^{(0)}]_{\alpha\beta} [\mathbf{B}_{kj}^{(0)}]_{\gamma\delta} (\vec{\mathbf{r}}_j)_\epsilon \left([\epsilon]_{\gamma\delta\epsilon} [\delta]_{\alpha\beta} + [\epsilon]_{\alpha\beta\epsilon} [\delta]_{\gamma\delta} \right). \quad (\text{C.68})$$

En utilisant la formule I.72, elle se réécrit

$$\delta_{mol}^{(10+3)} = \sum_{i,j,k} \frac{g_k}{30\alpha_k^2} \cdot [\mathbf{B}_{ki}]_{\beta\alpha} [\mathbf{B}_{jk}]_{\delta\gamma} (\vec{\mathbf{r}}_j)_\epsilon \left([\epsilon]_{\gamma\delta\epsilon} [\delta]_{\alpha\beta} + [\epsilon]_{\alpha\beta\epsilon} [\delta]_{\gamma\delta} \right). \quad (\text{C.69})$$

Les mêmes permutations d’indices muets que pour x_8 donnent

$$\begin{aligned} \delta_{mol}^{(10+3)} &= \sum_{i,j,k} \frac{g_k}{30\alpha_k^2} \cdot [\mathbf{B}_{kj}^{(0)}]_{\gamma\delta} [\mathbf{B}_{ik}^{(0)}]_{\alpha\beta} (\vec{\mathbf{r}}_i)_\epsilon \left([\epsilon]_{\beta\alpha\epsilon} [\delta]_{\delta\gamma} + [\epsilon]_{\delta\gamma\epsilon} [\delta]_{\beta\alpha} \right) \\ &= - \sum_{i,j,k} \frac{g_k}{30\alpha_k^2} \cdot [\mathbf{B}_{ik}^{(0)}]_{\alpha\beta} [\mathbf{B}_{kj}^{(0)}]_{\gamma\delta} (\vec{\mathbf{r}}_i)_\epsilon \left([\epsilon]_{\alpha\beta\epsilon} [\delta]_{\gamma\delta} + [\epsilon]_{\gamma\delta\epsilon} [\delta]_{\alpha\beta} \right). \end{aligned} \quad (\text{C.70})$$

On en déduit

$$\delta_{mol}^{(10+3)} = \frac{1}{2} \sum_{i,j,k} \frac{g_k}{\alpha_k^2} \cdot [\mathbf{B}_{ik}^{(0)}]_{\alpha\beta} [\mathbf{B}_{kj}^{(0)}]_{\gamma\delta} (\vec{\mathbf{r}}_{ij})_\epsilon \left([\epsilon]_{\gamma\delta\epsilon} [\delta]_{\alpha\beta} + [\epsilon]_{\alpha\beta\epsilon} [\delta]_{\gamma\delta} \right). \quad (\text{C.71})$$

– *Symétrisation de $x_9 + x_5$:*

Le calcul est similaire au précédent. On montre que

$$\delta_{mol}^{(9+5)} = \frac{1}{2} \sum_{i,j,k} \frac{g_k}{30\alpha_k^2} \cdot [\mathbf{B}_{ik}^{(0)}]_{\alpha\beta} [\mathbf{B}_{kj}^{(0)}]_{\gamma\delta} (\vec{\mathbf{r}}_{ij})_\epsilon \left([\epsilon]_{\beta\delta\epsilon} [\delta]_{\alpha\gamma} + [\epsilon]_{\alpha\gamma\epsilon} [\delta]_{\beta\delta} \right). \quad (\text{C.72})$$

E. Calcul de la moyenne isotrope des termes décrivant le moment dipolaire magnétique.

Nous démontrons la formule de moyennage isotrope du moment dipolaire magnétique modélisant la magnétochiralité. C'est un vecteur $\delta\vec{m}$ défini par une expression du type :

$$\delta m_l = r_p B_{qt}^{(1)} B_{us}^{(2)} \epsilon_{lpq} \epsilon_{tuv} H_v \dot{E}_s \quad (C.73)$$

où $[\mathbf{B}^{(1)}]$ et $[\mathbf{B}^{(2)}]$ sont des tenseurs de rang 2. Les seules parties qui sont liées à la molécule dans cette expression sont les tenseurs $[\mathbf{B}^{(i)}]$ et le vecteur \vec{r} . On a donc :

$$\langle \delta m_l \rangle = \langle B_{qt}^{(1)} B_{us}^{(2)} r_p \rangle \epsilon_{lpq} \epsilon_{tuv} H_v \dot{E}_s. \quad (C.74)$$

Comme au paragraphe précédent, on note $[\mathbf{B}]_{qtusp}$ le tenseur de rang 5 formé par le produit extérieur de $[\mathbf{B}^{(1)}]_{qt}$, de $[\mathbf{B}^{(2)}]_{us}$ et de r_p . D'après la formule (C.30) sa moyenne s'écrit :

$$\langle B_{qtusp} \rangle = x_1 \eta_{qtusp}^{(1)} + x_2 \eta_{qtusp}^{(2)} + \dots + x_{10} \eta_{qtusp}^{(10)} \quad (C.75)$$

avec les x_i définis par la formule (C.50) :

$$x_i = \frac{1}{30} [\boldsymbol{\eta}^i]_{\alpha\beta\gamma\delta\epsilon} B_{\alpha\beta\gamma\delta\epsilon}. \quad (C.76)$$

La formule (C.74) se réécrit alors :

$$\begin{aligned} \langle \delta m_l \rangle = & x_1 \eta_{qtusp}^{(1)} \epsilon_{lpq} \epsilon_{tuv} H_v \dot{E}_s + \\ & x_2 \eta_{qtusp}^{(2)} \epsilon_{lpq} \epsilon_{tuv} H_v \dot{E}_s + \dots + x_{10} \eta_{qtusp}^{(10)} \epsilon_{lpq} \epsilon_{tuv} H_v \dot{E}_s. \end{aligned} \quad (C.77)$$

Les expressions (C.16) donnant les $[\boldsymbol{\eta}]$ permettent de simplifier ce résultat :

$$\begin{aligned}
 \text{Cas de } x_1 : \quad \eta_{qtusp}^{(1)} \epsilon_{lpq} \epsilon_{tuv} H_v \dot{E}_s &= \epsilon_{qtu} \delta_{sp} \epsilon_{lpq} \epsilon_{tuv} H_v \dot{E}_s \\
 &= 2\delta_{vq} \delta_{sp} \epsilon_{lpq} H_v \dot{E}_s \\
 &= 2\epsilon_{lsv} H_v \dot{E}_s \\
 &= 2(\dot{\vec{\mathbf{E}}} \wedge \vec{\mathbf{H}})_l \quad (\text{C.78})
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{Cas de } x_2 : \quad \eta_{qtusp}^{(2)} \epsilon_{lpq} \epsilon_{tuv} H_v \dot{E}_s &= \epsilon_{qts} \delta_{up} \epsilon_{lpq} \epsilon_{tuv} H_v \dot{E}_s \\
 &= \epsilon_{qts} (\delta_{qv} \delta_{lt} - \delta_{qt} \delta_{lv}) H_v \dot{E}_s \\
 &= \epsilon_{vls} H_v \dot{E}_s \\
 &= (\dot{\vec{\mathbf{E}}} \wedge \vec{\mathbf{H}})_l \quad (\text{C.79})
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{Cas de } x_3 : \quad \eta_{qtusp}^{(3)} \epsilon_{lpq} \epsilon_{tuv} H_v \dot{E}_s &= \epsilon_{qtp} \delta_{us} \epsilon_{lpq} \epsilon_{tuv} H_v \dot{E}_s \\
 &= 2\delta_{tl} \delta_{us} \epsilon_{tuv} H_v \dot{E}_s \\
 &= 2\epsilon_{lsv} H_v \dot{E}_s \\
 &= 2(\dot{\vec{\mathbf{E}}} \wedge \vec{\mathbf{H}})_l \quad (\text{C.80})
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{Cas de } x_4 : \quad \eta_{qtusp}^{(4)} \epsilon_{lpq} \epsilon_{tuv} H_v \dot{E}_s &= \epsilon_{qus} \delta_{tp} \epsilon_{lpq} \epsilon_{tuv} H_v \dot{E}_s \\
 &= (\delta_{qt} \delta_{sv} - \delta_{qv} \delta_{st}) \epsilon_{ltq} H_v \dot{E}_s \\
 &= -\epsilon_{lsv} H_v \dot{E}_s \\
 &= -(\dot{\vec{\mathbf{E}}} \wedge \vec{\mathbf{H}})_l \quad (\text{C.81})
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{Cas de } x_5 : \quad \eta_{qtusp}^{(5)} \epsilon_{lpq} \epsilon_{tuv} H_v \dot{E}_s &= \epsilon_{qup} \delta_{ts} \epsilon_{lpq} \epsilon_{tuv} H_v \dot{E}_s \\
 &= 2\delta_{ul} \epsilon_{suw} H_v \dot{E}_s \\
 &= 2\epsilon_{slv} H_v \dot{E}_s \\
 &= -2(\dot{\vec{\mathbf{E}}} \wedge \vec{\mathbf{H}})_l \quad (\text{C.82})
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\text{Cas de } x_6 : \quad \eta_{qtusp}^{(6)} \epsilon_{lpq} \epsilon_{tuv} H_v \dot{E}_s &= \epsilon_{qsp} \delta_{tu} \epsilon_{lpq} \epsilon_{tuv} H_v \dot{E}_s \\
&= 0
\end{aligned} \tag{C.83}$$

$$\begin{aligned}
\text{Cas de } x_7 : \quad \eta_{qtusp}^{(7)} \epsilon_{lpq} \epsilon_{tuv} H_v \dot{E}_s &= \epsilon_{tus} \delta_{qp} \epsilon_{lpq} \epsilon_{tuv} H_v \dot{E}_s \\
&= 0
\end{aligned} \tag{C.84}$$

$$\begin{aligned}
\text{Cas de } x_8 : \quad \eta_{qtusp}^{(8)} \epsilon_{lpq} \epsilon_{tuv} H_v \dot{E}_s &= \epsilon_{tup} \delta_{qs} \epsilon_{lpq} \epsilon_{tuv} H_v \dot{E}_s \\
&= 2\delta_{pv} \epsilon_{lps} H_v \dot{E}_s \\
&= 2\epsilon_{lvs} H_v \dot{E}_s \\
&= -2(\dot{\vec{\mathbf{E}}} \wedge \vec{\mathbf{H}})_l
\end{aligned} \tag{C.85}$$

$$\begin{aligned}
\text{Cas de } x_9 : \quad \eta_{qtusp}^{(9)} \epsilon_{lpq} \epsilon_{tuv} H_v \dot{E}_s &= \epsilon_{tsp} \delta_{qu} \epsilon_{lpq} \epsilon_{tuv} H_v \dot{E}_s \\
&= (\delta_{su} \delta_{pv} - \delta_{sv} \delta_{up}) \epsilon_{lpu} H_v \dot{E}_s \\
&= \epsilon_{lvs} H_v \dot{E}_s \\
&= -(\dot{\vec{\mathbf{E}}} \wedge \vec{\mathbf{H}})_l
\end{aligned} \tag{C.86}$$

$$\begin{aligned}
\text{Cas de } x_{10} : \quad \eta_{qtusp}^{(10)} \epsilon_{lpq} \epsilon_{tuv} H_v \dot{E}_s &= \epsilon_{usp} \delta_{qt} \epsilon_{lpq} \epsilon_{tuv} H_v \dot{E}_s \\
&= (\delta_{sv} \delta_{tp} - \delta_{st} \delta_{pv}) \epsilon_{lpt} H_v \dot{E}_s \\
&= -\epsilon_{lvs} H_v \dot{E}_s \\
&= (\dot{\vec{\mathbf{E}}} \wedge \vec{\mathbf{H}})_l
\end{aligned} \tag{C.87}$$

En résumé, le dipôle magnétique induit s'écrit donc :

$$\delta \vec{\mathbf{m}} = (2x_1 - 2x_8 + x_2 - x_4 + 2x_3 - 2x_5 - x_9 + x_{10}) \dot{\vec{\mathbf{E}}} \wedge \vec{\mathbf{H}} \tag{C.88}$$

où les valeurs des constantes x sont données par la formule (C.76).

F. Calcul de la moyenne isotrope des termes décrivant le moment quadrupolaire électrique.

Nous démontrons la formule de moyennage isotrope du moment quadrupolaire électrique modélisant la magnétochiralité. C'est un tenseur de rang 2, noté $[\delta\Theta_i]$ contenant des termes de deux types :

$$\begin{cases} \left[\delta\Theta_i^{(1)} \right]_{pq} &= 3 r_p B_{qt}^{(1)} B_{us}^{(2)} \epsilon_{tuv} H_v E_s \\ \left[\delta\Theta_i^{(2)} \right]_{pq} &= 2 r_u B_{ut}^{(1)} B_{ws}^{(2)} \epsilon_{twv} \delta_{pq} H_v E_s \end{cases} \quad (\text{C.89})$$

où $[\mathbf{B}^{(1)}]$ et $[\mathbf{B}^{(2)}]$ sont des tenseurs de rang 2. Les seules parties qui sont liées à la molécule dans cette expression sont les tenseurs $[\mathbf{B}^{(i)}]$ et le vecteur $\vec{\mathbf{r}}$. On a donc :

$$\begin{cases} \left\langle \left[\delta\Theta_i^{(1)} \right] \right\rangle_{pq} &= 3 \langle r_p B_{qt}^{(1)} B_{us}^{(2)} \rangle \epsilon_{tuv} H_v E_s \\ \text{et} & \\ \left\langle \left[\delta\Theta_i^{(2)} \right] \right\rangle_{pq} &= 2 \langle r_u B_{ut}^{(1)} B_{ws}^{(2)} \rangle \epsilon_{twv} \delta_{pq} H_v E_s \end{cases} \quad (\text{C.90})$$

Les expressions à moyenner pour les termes de type $[\delta\Theta_i^{(2)}]$ sont des tenseurs de rang 3 définis par $r_u B_{ut}^{(1)} B_{ws}^{(2)}$. Leur moyenne est donc proportionnelle à ϵ_{tws} . Or $\epsilon_{tws} \epsilon_{twv} H_v E_s = 2 \delta_{sv} H_v E_s = 2 \vec{\mathbf{H}} \cdot \vec{\mathbf{E}}$. Comme l'onde est transverse, le produit scalaire de $\vec{\mathbf{H}}$ et $\vec{\mathbf{E}}$, et donc $[\delta\Theta_i^{(2)}]$ sont nuls.

Restent donc les termes de type $[\delta\Theta_i^{(1)}]$. Les expressions à moyenner sont les mêmes tenseurs de rang 5, notés $[\mathbf{B}]$ qu'au paragraphe précédent. On a donc la relation suivante :

$$\langle B_{qtusp} \rangle = x_1 \eta_{qtusp}^{(1)} + x_2 \eta_{qtusp}^{(2)} + \dots + x_{10} \eta_{qtusp}^{(10)} \quad (\text{C.91})$$

avec les x_i définis par la formule (C.50) :

$$x_i = \frac{1}{30} [\boldsymbol{\eta}^{\mathbf{i}}]_{\alpha\beta\gamma\delta\epsilon} B_{\alpha\beta\gamma\delta\epsilon}. \quad (\text{C.92})$$

La première formule (C.90) se réécrit :

$$\langle [\delta\Theta_i^{(1)}] \rangle_{pq} = 3x_1 \eta_{qtusp}^{(1)} \epsilon_{tuv} H_v E_s + 3x_2 \eta_{qtusp}^{(2)} \epsilon_{tuv} H_v E_s + \dots + 3x_{10} \eta_{qtusp}^{(10)} \epsilon_{tuv} H_v E_s. \quad (C.93)$$

Les expressions (C.16) donnant les $[\eta]$ permettent de simplifier ce résultat :

$$\begin{aligned} \text{Cas de } x_1 : \quad \eta_{qtusp}^{(1)} \epsilon_{tuv} H_v E_s &= \epsilon_{qtu} \delta_{sp} \epsilon_{tuv} H_v E_s \\ &= 2\delta_{vq} \delta_{sp} H_v E_s \\ &= 2H_q E_p \end{aligned} \quad (C.94)$$

$$\begin{aligned} \text{Cas de } x_2 : \quad \eta_{qtusp}^{(2)} \epsilon_{tuv} H_v E_s &= \epsilon_{qts} \delta_{up} \epsilon_{tuv} H_v E_s \\ &= \epsilon_{qts} \epsilon_{tpv} H_v E_s \\ &= (\delta_{sp} \delta_{vq} - \delta_{sv} \delta_{qp}) H_v E_s \\ &= H_q E_p - (\vec{\mathbf{H}} \cdot \vec{\mathbf{E}}) \delta_{pq} \end{aligned} \quad (C.95)$$

$$\begin{aligned} \text{Cas de } x_3 : \quad \eta_{qtusp}^{(3)} \epsilon_{tuv} H_v E_s &= \epsilon_{qtp} \delta_{us} \epsilon_{tuv} H_v E_s \\ &= \epsilon_{qtp} \epsilon_{tsv} H_v E_s \\ &= (\delta_{sp} \delta_{vq} - \delta_{pv} \delta_{sq}) H_v E_s \\ &= H_q E_p - H_p E_q \end{aligned} \quad (C.96)$$

$$\begin{aligned} \text{Cas de } x_4 : \quad \eta_{qtusp}^{(4)} \epsilon_{tuv} H_v E_s &= \epsilon_{qus} \delta_{tp} \epsilon_{tuv} H_v E_s \\ &= \epsilon_{qus} \epsilon_{puv} H_v E_s \\ &= (\delta_{pq} \delta_{vs} - \delta_{ps} \delta_{vq}) H_v E_s \\ &= (\vec{\mathbf{H}} \cdot \vec{\mathbf{E}}) \delta_{pq} - H_q E_p \end{aligned} \quad (C.97)$$

$$\begin{aligned}
 \text{Cas de } x_5 : \quad \eta_{qtusp}^{(5)} \epsilon_{tuv} H_v E_s &= \epsilon_{qup} \delta_{ts} \epsilon_{tuv} H_v E_s \\
 &= \epsilon_{qup} \epsilon_{suv} H_v E_s \\
 &= (\delta_{qs} \delta_{pv} - \delta_{qv} \delta_{sp}) H_v E_s \\
 &= H_p E_q - H_q E_p \quad (\text{C.98})
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{Cas de } x_6 : \quad \eta_{qtusp}^{(6)} \epsilon_{tuv} H_v E_s &= \epsilon_{qsp} \delta_{tu} \epsilon_{tuv} H_v E_s \\
 &= 0 \quad (\text{C.99})
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{Cas de } x_7 : \quad \eta_{qtusp}^{(7)} \epsilon_{tuv} H_v E_s &= \epsilon_{tus} \delta_{qp} \epsilon_{tuv} H_v E_s \\
 &= 2\delta_{vs} \delta_{qp} H_v E_s \\
 &= 2(\vec{\mathbf{H}} \cdot \vec{\mathbf{E}}) \delta_{qp} \quad (\text{C.100})
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{Cas de } x_8 : \quad \eta_{qtusp}^{(8)} \epsilon_{tuv} H_v E_s &= \epsilon_{tup} \delta_{qs} \epsilon_{tuv} H_v E_s \\
 &= 2\delta_{pv} \delta_{qs} H_v E_s \\
 &= 2H_p E_q \quad (\text{C.101})
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{Cas de } x_9 : \quad \eta_{qtusp}^{(9)} \epsilon_{tuv} H_v E_s &= \epsilon_{tsp} \delta_{qu} \epsilon_{tuv} H_v E_s \\
 &= \epsilon_{tsp} \epsilon_{tqv} H_v E_s \\
 &= (\delta_{sq} \delta_{pv} - \delta_{sv} \delta_{qp}) H_v E_s \\
 &= H_p E_q - (\vec{\mathbf{H}} \cdot \vec{\mathbf{E}}) \delta_{qp} \quad (\text{C.102})
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{Cas de } x_{10} : \quad \eta_{qtusp}^{(10)} \epsilon_{tuv} H_v E_s &= \epsilon_{usp} \delta_{qt} \epsilon_{tuv} H_v E_s \\
 &= \epsilon_{usp} \epsilon_{quv} H_v E_s \\
 &= (\delta_{vs} \delta_{pq} - \delta_{sq} \delta_{vp}) H_v E_s \\
 &= (\vec{\mathbf{H}} \cdot \vec{\mathbf{E}}) \delta_{pq} - H_p E_q \quad (\text{C.103})
 \end{aligned}$$

Finalement, l'équation (C.93) se réécrit :

$$\begin{aligned} \langle [\delta \Theta_i^{(1)}] \rangle_{pq} = & 3(2x_1 + x_3 - x_4 - x_5 + x_2) H_q E_p + \\ & 3(-x_3 + x_5 + 2x_8 + x_9 - x_{10}) H_p E_q + \\ & 3(-x_2 + x_4 + 2x_7 - x_9 + x_{10}) \vec{\mathbf{H}} \cdot \vec{\mathbf{E}} \end{aligned} \quad (\text{C.104})$$

G. Inversion du tenseur $[\mathbf{A}]$ perturbé par un champ magnétique.

G.1 Lemme 1

Si $[\mathbf{A}^{(0)}]$ est un tenseur dont l'inverse est $[\mathbf{B}^{(0)}]$ et $[\delta \mathbf{A}]$ un tenseur dont les éléments sont petits devant ceux de $[\mathbf{A}^{(0)}]$, alors, au premier ordre $\left([\mathbf{A}^{(0)}] + [\delta \mathbf{A}]\right)^{-1} = [\mathbf{B}^{(0)}] - [\mathbf{B}^{(0)}][\delta \mathbf{A}][\mathbf{B}^{(0)}]$

Pour le démontrer, on peut faire le produit des deux quantités de cette équation en négligeant les termes du second ordre.

G.2 Lemme 2

On utilisera le cas particulier suivant de la proposition précédente :

Si $gH \ll \alpha$ et $[\boldsymbol{\alpha}] = \alpha [\mathbf{I}]$, alors, au premier ordre on a

$$\left([\boldsymbol{\alpha}] + \mathbf{i} g [\boldsymbol{\epsilon}] \cdot \vec{\mathbf{H}}\right)^{-1} = \frac{1}{\alpha} [\mathbf{I}] - \frac{\mathbf{i} g}{\alpha^2} [\boldsymbol{\epsilon}] \cdot \vec{\mathbf{H}}$$

Pour le démontrer, comme précédemment, on peut faire le produit des deux quantités de cette équation.

G.3 Calcul de $[\mathbf{B}]$ en présence d'un champ magnétique.

En présence d'un champ magnétique, quand les polarisabilités propres des atomes sont isotropes, le tenseur $[\mathbf{A}]$ s'écrit :

$$[\mathbf{A}] = \begin{pmatrix} [\mathbf{A}_{11}] & [\mathbf{A}_{12}] & \dots & [\mathbf{A}_{1n}] \\ [\mathbf{A}_{21}] & [\mathbf{A}_{22}] & \dots & [\mathbf{A}_{2n}] \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ [\mathbf{A}_{n1}] & [\mathbf{A}_{n2}] & & [\mathbf{A}_{nn}] \end{pmatrix}. \quad (\text{C.105})$$

avec :

$$[\mathbf{A}_{ij}] = \begin{cases} \left(\alpha_i [\mathbf{I}] + \mathbf{i} g_i [\boldsymbol{\epsilon}] \cdot \vec{\mathbf{H}} \right)^{-1} & \text{si } i = j \\ -\epsilon_0 [\mathbf{T}_{ij}] & \text{si } i \neq j \end{cases} \quad (\text{C.106})$$

On note $[\mathbf{B}] = [\mathbf{A}]^{-1}$ et $[\mathbf{B}^{(0)}]$ et $[\mathbf{A}^{(0)}]$ les tenseurs correspondants quand le champ magnétique $\vec{\mathbf{H}}$ est nul.

Dans le visible, et pour les champs magnétiques inférieurs à quelques teslas, on a toujours $g_i H \ll \alpha$. On peut donc utiliser le lemme 2 :

$$[\mathbf{A}_{ii}] = \frac{1}{\alpha} [\mathbf{I}] - \frac{\mathbf{i} g_i}{\alpha_i^2} [\boldsymbol{\epsilon}] \cdot \vec{\mathbf{H}}. \quad (\text{C.107})$$

On note $[\boldsymbol{\delta}\mathbf{A}_i]$ le tenseur de dimension 3 défini par :

$$[\boldsymbol{\delta}\mathbf{A}_i] = -\frac{\mathbf{i} g_i}{\alpha_i^2} [\boldsymbol{\epsilon}] \cdot \vec{\mathbf{H}} \quad (\text{C.108})$$

et $[\boldsymbol{\delta}\mathbf{A}]$ le tenseur de dimension $3n$ défini par :

$$[\boldsymbol{\delta}\mathbf{A}] = \begin{pmatrix} [\boldsymbol{\delta}\mathbf{A}_1] & & & (0) \\ & [\boldsymbol{\delta}\mathbf{A}_2] & & \\ & & \ddots & \\ (0) & & & [\boldsymbol{\delta}\mathbf{A}_n] \end{pmatrix}. \quad (\text{C.109})$$

On a donc $[\mathbf{A}] = [\mathbf{A}^{(0)}] + [\delta\mathbf{A}]$. Le lemme 1 donne alors :

$$\begin{aligned} [\mathbf{B}] &= [\mathbf{B}^{(0)}] + [\delta\mathbf{B}] \\ \text{avec} \quad [\delta\mathbf{B}] &= -[\mathbf{B}^{(0)}] \cdot [\delta\mathbf{A}] \cdot [\mathbf{B}^{(0)}] \end{aligned} \quad (\text{C.110})$$

En décomposant $[\mathbf{B}^{(0)}]$ en blocs 3×3 notés $[\mathbf{B}_{ik}^{(0)}]$ on obtient :

$$\begin{aligned} [\delta\mathbf{B}] &= -[\mathbf{B}^{(0)}] \cdot \begin{pmatrix} [\delta\mathbf{A}_1] & & & (0) \\ & [\delta\mathbf{A}_2] & & \\ & & \ddots & \\ (0) & & & [\delta\mathbf{A}_n] \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} [\mathbf{B}_{11}^{(0)}] & [\mathbf{B}_{12}^{(0)}] & \cdots & [\mathbf{B}_{1n}^{(0)}] \\ [\mathbf{B}_{21}^{(0)}] & [\mathbf{B}_{22}^{(0)}] & \cdots & [\mathbf{B}_{2n}^{(0)}] \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ [\mathbf{B}_{n1}^{(0)}] & [\mathbf{B}_{n2}^{(0)}] & & [\mathbf{B}_{nn}^{(0)}] \end{pmatrix} \\ &= - \begin{pmatrix} [\mathbf{B}_{1k}^{(0)}] [\delta\mathbf{A}_k] [\mathbf{B}_{k1}^{(0)}] & [\mathbf{B}_{1k}^{(0)}] [\delta\mathbf{A}_k] [\mathbf{B}_{k2}^{(0)}] & \cdots & [\mathbf{B}_{1k}^{(0)}] [\delta\mathbf{A}_k] [\mathbf{B}_{kn}^{(0)}] \\ [\mathbf{B}_{2k}^{(0)}] [\delta\mathbf{A}_k] [\mathbf{B}_{k1}^{(0)}] & [\mathbf{B}_{2k}^{(0)}] [\delta\mathbf{A}_k] [\mathbf{B}_{k2}^{(0)}] & \cdots & [\mathbf{B}_{2k}^{(0)}] [\delta\mathbf{A}_k] [\mathbf{B}_{kn}^{(0)}] \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ [\mathbf{B}_{nk}^{(0)}] [\delta\mathbf{A}_k] [\mathbf{B}_{k1}^{(0)}] & [\mathbf{B}_{nk}^{(0)}] [\delta\mathbf{A}_k] [\mathbf{B}_{k2}^{(0)}] & \cdots & [\mathbf{B}_{nk}^{(0)}] [\delta\mathbf{A}_k] [\mathbf{B}_{kn}^{(0)}] \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} [\delta\mathbf{B}_{11}] & [\delta\mathbf{B}_{12}] & \cdots & [\delta\mathbf{B}_{1n}] \\ [\delta\mathbf{B}_{21}] & [\delta\mathbf{B}_{22}] & \cdots & [\delta\mathbf{B}_{2n}] \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ [\delta\mathbf{B}_{n1}] & [\delta\mathbf{B}_{n2}] & & [\delta\mathbf{B}_{nn}] \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (\text{C.111})$$

avec les blocs $[\delta\mathbf{B}_{ij}]$ qui s'écrivent :

$$[\delta\mathbf{B}_{ij}] = \mathbf{i} \sum_{k=1}^n \frac{g_k}{\alpha_k^2} [\mathbf{B}_{ik}^{(0)}] \cdot ([\epsilon] \cdot \vec{\mathbf{H}}) \cdot [\mathbf{B}_{kj}^{(0)}] \quad (\text{C.112})$$

H. Expression de la constante de magnétochiralité en termes de modes normaux

Le moment magnétique $[\vec{\mathbf{m}}]_{pq}$ est défini par (I.162)

$$[\vec{\mathbf{m}}]_{pq} = \sum_i \frac{g_i}{\alpha_i^2} \vec{s}_{p,i} \wedge \vec{s}_{q,i}$$

Remarquons d'abord, que si $\vec{\mathbf{u}}$ et $\vec{\mathbf{v}}$ sont des vecteurs quelconques, alors, d'après (I.162)

$$\begin{aligned} \vec{\mathbf{v}} \cdot ([\vec{\mathbf{m}}]_{pq} \wedge \vec{\mathbf{u}}) &= \vec{\mathbf{v}} \cdot \sum_k \frac{g_k}{\alpha_k^2} (\vec{s}_{p,k} \wedge \vec{s}_{q,k}) \wedge \vec{\mathbf{u}} \\ &= \vec{\mathbf{v}} \cdot \sum_k \frac{g_k}{\alpha_k^2} [(\vec{\mathbf{u}} \cdot \vec{s}_{p,k}) \vec{s}_{q,k} - (\vec{\mathbf{u}} \cdot \vec{s}_{q,k}) \vec{s}_{p,k}] \\ &= \vec{\mathbf{v}} \cdot \sum_k \frac{g_k}{\alpha_k^2} [\vec{s}_{q,k} \vec{s}_{p,k} - \vec{s}_{p,k} \vec{s}_{q,k}] \cdot \vec{\mathbf{u}} \end{aligned} \quad (\text{C.113})$$

La constante donnant la réfraction magnétochirale est donnée par les équations (I.108) à (I.109) :

$$\begin{aligned} \delta_{mol} &= \frac{1}{30} \sum_{i,j,k} \frac{g_k}{\alpha_k^2} \left(2 [\epsilon]_{\beta\gamma\epsilon} [\delta]_{\alpha\delta} + [\epsilon]_{\beta\delta\epsilon} [\delta]_{\alpha\gamma} - [\epsilon]_{\gamma\delta\epsilon} [\delta]_{\alpha\beta} \right. \\ &\quad \left. + [\epsilon]_{\alpha\gamma\epsilon} [\delta]_{\beta\delta} - [\epsilon]_{\alpha\beta\epsilon} [\delta]_{\gamma\delta} \right) \cdot [\mathbf{B}_{ik}^{(0)}]_{\alpha\beta} [\mathbf{B}_{kj}^{(0)}]_{\gamma\delta} (\vec{\mathbf{r}}_j)_\epsilon. \end{aligned} \quad (\text{C.114})$$

L'insertion de l'équation (I.164) donnant le tenseur relais en fonction des modes normaux conduit, en utilisant la remarque (C.113) à :

– *premier terme*

$$\begin{aligned} x_8 &= \frac{1}{30} \sum_{i,j,k=1}^n \sum_{p,q} d_p d_q \frac{g_k}{\alpha_k^2} [\epsilon]_{\beta\gamma\epsilon} [\delta]_{\alpha\delta} (\vec{s}_{p,i})_\alpha (\vec{s}_{p,k})_\beta (\vec{s}_{q,k})_\gamma (\vec{s}_{p,i})_\delta (\vec{\mathbf{r}}_j)_\epsilon \\ &= \frac{1}{30} \sum_{i,j,k=1}^n \sum_{p,q} d_p d_q \frac{g_k}{\alpha_k^2} \left((\vec{s}_{p,k} \wedge \vec{s}_{q,k}) \cdot \vec{\mathbf{r}}_j \right) \cdot (\vec{s}_{p,i} \cdot \vec{s}_{q,j}) \\ &= \frac{1}{30} \sum_{p,q} d_p d_q \sum_{i,j=1}^n \left(\vec{\mathbf{m}}_{pq} \cdot \vec{\mathbf{r}}_j \right) (\vec{s}_{p,i} \cdot \vec{s}_{q,j}). \end{aligned} \quad (\text{C.115})$$

– somme des deuxième et troisième termes

$$\begin{aligned}
x_9 - x_{10} &= \frac{1}{30} \sum_{i,j,k=1}^n \sum_{p,q} d_p d_q \frac{g_k}{\alpha_k^2} \left([\epsilon]_{\beta\delta\epsilon} [\delta]_{\alpha\gamma} - [\epsilon]_{\gamma\delta\epsilon} [\delta]_{\alpha\beta} \right) (\vec{s}_{p,i})_\alpha (\vec{s}_{p,k})_\beta (\vec{s}_{q,k})_\gamma (\vec{s}_{p,i})_\delta (\vec{r}_j)_\epsilon \\
&= \frac{1}{30} \sum_{i,j,k=1}^n \sum_{p,q} d_p d_q \frac{g_k}{\alpha_k^2} \left[\left((\vec{s}_{q,j} \wedge \vec{r}_j) \cdot \vec{s}_{p,k} \right) \cdot \left(\vec{s}_{q,k} \cdot \vec{s}_{p,i} \right) - \right. \\
&\quad \left. \left((\vec{s}_{q,j} \wedge \vec{r}_j) \cdot \vec{s}_{q,k} \right) \cdot \left(\vec{s}_{p,k} \cdot \vec{s}_{p,i} \right) \right] \\
&= -\frac{1}{30} \sum_{p,q} d_p d_q \sum_{i,j=1}^n \left(\vec{s}_{q,i} \wedge \vec{r}_j \right) \cdot \left(\vec{m}_{pq} \wedge \vec{s}_{p,i} \right) \\
&= -\frac{1}{30} \sum_{p,q} d_p d_q [\vec{m}]_q \cdot \left(\vec{m}_{pq} \wedge [\vec{\mu}]_p \right).
\end{aligned} \tag{C.116}$$

– somme du quatrième et cinquième terme

$$\begin{aligned}
x_5 - x_3 &= \frac{1}{30} \sum_{i,j,k=1}^n \sum_{p,q} d_p d_q \frac{g_k}{\alpha_k^2} \left([\epsilon]_{\alpha\gamma\epsilon} [\delta]_{\beta\delta} - [\epsilon]_{\alpha\beta\epsilon} [\delta]_{\gamma\delta} \right) (\vec{s}_{p,i})_\alpha (\vec{s}_{p,k})_\beta (\vec{s}_{q,k})_\gamma (\vec{s}_{p,i})_\delta (\vec{r}_j)_\epsilon \\
&= \frac{1}{30} \sum_{i,j,k=1}^n \sum_{p,q} d_p d_q \frac{g_k}{\alpha_k^2} \left[\left((\vec{r}_j \wedge \vec{s}_{p,i}) \cdot \vec{s}_{q,k} \right) \cdot \left(\vec{s}_{p,k} \cdot \vec{s}_{q,j} \right) - \right. \\
&\quad \left. \left((\vec{r}_j \wedge \vec{s}_{p,i}) \cdot \vec{s}_{p,k} \right) \cdot \left(\vec{s}_{q,k} \cdot \vec{s}_{q,i} \right) \right] \\
&= \frac{1}{30} \sum_{p,q} d_p d_q \sum_{i,j=1}^n \left(\vec{r}_j \wedge \vec{s}_{p,i} \right) \cdot \left(\vec{m}_{pq} \wedge \vec{s}_{q,j} \right) \\
&= \frac{1}{30} \sum_{p,q} d_p d_q \sum_{i,j=1}^n \left[\left(\vec{m}_{pq} \wedge \vec{s}_{q,j} \right) \wedge \vec{r}_j \right] \cdot \vec{s}_{p,i} \\
&= \frac{1}{30} \sum_{p,q} d_p d_q \sum_{i,j=1}^n \left[\left(\vec{m}_{pq} \cdot \vec{r}_j \right) \vec{s}_{q,j} - \left(\vec{r}_j \cdot \vec{s}_{q,j} \right) \vec{m}_{pq} \right] \cdot \vec{s}_{p,i}
\end{aligned} \tag{C.117}$$

La somme des premier, quatrième et cinquième terme vaut donc, compte tenu de la définition de $[\mathbf{Q}]_q$ (I.161)

$$\begin{aligned} 2x_8 + x_5 - x_3 &= \frac{1}{30} \sum_{p,q} d_p d_q \sum_{i,j=1}^n \left[3 \left(\vec{\mathbf{m}}_{pq} \cdot \vec{\mathbf{r}}_j \right) \cdot \left(\vec{\mathbf{s}}_{q,j} \cdot \vec{\mathbf{s}}_{p,i} \right) - \left(\vec{\mathbf{r}}_j \cdot \vec{\mathbf{s}}_{q,j} \right) \cdot \left(\vec{\mathbf{m}}_{pq} \cdot \vec{\mathbf{s}}_{p,i} \right) \right] \\ &= \frac{1}{30} \sum_{p,q} d_p d_q [\vec{\mathbf{m}}]_{pq} \cdot [\mathbf{Q}]_q \cdot [\vec{\mu}]_p. \end{aligned} \quad (\text{C.118})$$

D'où la formule

$$\delta_{mol} = \frac{1}{30} \sum_{p,q} d_p d_q \left[- [\vec{\mathbf{m}}]_q \cdot \left(\vec{\mathbf{m}}_{pq} \wedge [\vec{\mu}]_p \right) + [\vec{\mathbf{m}}]_{pq} \cdot [\mathbf{Q}]_q \cdot [\vec{\mu}]_p \right] \quad (\text{C.119})$$

utilisée au paragraphe I.C.2 (équation (I.166)).

Annexe D

Équations constitutives de Baranova et Zel'dovich et celles de Vrbancich et Barron

À partir de considérations de symétrie, Baranova et Zel'dovich ont proposé des équations constitutives pour un milieu chiral soumis à un champ magnétique statique et au champ électromagnétique oscillant d'une onde lumineuse [35]. En notant E_i et H_i^s respectivement les composantes du champ électrique de l'onde et du champ magnétique statique et $\alpha^{(z,i)}$, $\beta^{(z,i)}$, $\rho^{(z,i)}$ et $A^{(z,i)}$ (i=1,2) des tenseurs de polarisabilité et d'hyperpolarisabilité définis *ad hoc*, elles s'expriment, en notation indicielle :

$$(\text{B. Z.}) \left\{ \begin{array}{l} \mu_p = \varepsilon_0 \alpha_{pi}^{(z,1)} E_i + \varepsilon_0 \beta_{pli}^{(z,1)} \frac{\partial E_i}{\partial x_l} + \\ \quad \mathrm{i} \varepsilon_0 \alpha_{pis}^{(z,2)} E_i H_s^s + \mathrm{i} \varepsilon_0 \beta_{plis}^{(z,2)} \frac{\partial E_i}{\partial x_l} H_s^s \\ m_p = \mathrm{i} \varepsilon_0 \omega \rho_{ip}^{(z,1)} E_i - \varepsilon_0 \omega \rho_{ips}^{(z,2)} E_i H_s^s \\ \Theta_{pt} = \varepsilon_0 A_{ipt}^{(z,1)} E_i + \mathrm{i} \varepsilon_0 A_{ipts}^{(z,2)} E_i H_s^s . \end{array} \right. \tag{D.1}$$

À partir du principe de conservation de l'énergie [116], ils établissent

les relations suivantes³⁸

$$\begin{cases} \beta_{pli}^{(z,1)} = -\frac{1}{3}A_{pil}^{(z,1)} + \rho_{pj}^{(z,1)}\epsilon_{jil} \\ \beta_{plis}^{(z,2)} = -\frac{1}{3}A_{plis}^{(z,2)} - \rho_{pjs}^{(z,2)}\epsilon_{jil}. \end{cases} \quad (\text{D.2})$$

Par ailleurs, en effectuant un développement multipolaire du hamiltonien d'une molécule chirale soumise à un champ magnétique statique et au champ électromagnétique d'une onde, Wagnière d'une part [36] et Barron et Vrbancich d'autre part [42] établissent les équations constitutives suivantes :

$$(\text{W. B. V.}) \begin{cases} \mu_p = \varepsilon_0 \alpha_{pi}^{(b)} E_i + \frac{\varepsilon_0}{\omega} \alpha'_{pi}^{(b)} \dot{E}_i + \varepsilon_0 G_{pi}^{(b)} B_i + \frac{\varepsilon_0}{\omega} G'_{pi}^{(b)} \dot{B}_i + \\ \quad \frac{\varepsilon_0}{3} A_{pil}^{(b)} \nabla_i E_l + \frac{\varepsilon_0}{3\omega} A'_{pil}^{(b)} \nabla_i \dot{E}_l \\ m_p = \varepsilon_0 G_{ip}^{(b)} E_i - \frac{\varepsilon_0}{\omega} G'_{ip}^{(b)} \dot{E}_i \\ \Theta_{pi} = \varepsilon_0 A_{lpi}^{(b)} E_l - \frac{\varepsilon_0}{\omega} A'_{lpi}^{(b)} \dot{E}_l \end{cases} \quad (\text{D.3})$$

avec

$$X_{i,j,\dots}^{(b)}(H^s) = X_{i,j,\dots}^{(b)}(0) + X_{i,j,\dots,s}^{(b,m)} H_s^s \quad (\text{D.4})$$

où $X_{i,j,\dots}^{(b)} = \alpha_{ij}^{(b)}, \alpha'_{ij}^{(b)}, G_{ij}^{(b)}, G'_{ij}^{(b)}, A_{ijk}^{(b)}, A'_{ijk}^{(b)}$.

Pour un milieu isotrope, les formules établies dans l'annexe C permettent de moyenner les tenseurs introduits dans les équations de Zel'dovich (D.1) et de Barron (D.3). Leurs moyennes sont indiquées dans le tableau 1. Le système (D.1) se réécrit alors, en considérant une onde transverse et un champ magnétique longitudinal

$$(\text{B. Z.}) \begin{cases} \mu_p = \varepsilon_0 \alpha^{(z,1)} E_p + \varepsilon_0 \beta^{(z,1)} \frac{\mathbf{i}\omega}{c} \epsilon_{pli} n_l E_i + \\ \quad \mathbf{i} \varepsilon_0 \alpha^{(z,2)} \epsilon_{pis} E_i H_s^s - \varepsilon_0 \frac{\omega}{c} \beta_2^{(z,2)} n_s H_s^s E_p \\ m_p = \mathbf{i} \varepsilon_0 \omega \rho^{(z,1)} E_p - \varepsilon_0 \omega \rho^{(z,2)} \epsilon_{ips} E_i H_s^s \\ \Theta_{pt} = \mathbf{i} \varepsilon_0 a_1^{(z,2)} (E_p H_t^s + E_t H_p^s) \end{cases} \quad (\text{D.5})$$

³⁸Ces relations sont corrigées d'une erreur typographique dans la référence [35].

Tenseurs définis par Baranova et Zel'dovich	
Définition	Valeur moyenne
$\alpha_{pi}^{(z,1)}$	$\alpha^{(z,1)} \delta_{pi}$
$\beta_{pli}^{(z,1)}$	$\beta^{(z,1)} \epsilon_{pli}$
$\alpha_{pis}^{(z,2)}$	$\alpha^{(z,2)} \epsilon_{pis}$
$\beta_{plis}^{(z,2)}$	$\beta_1^{(z,2)} \delta_{pl} \delta_{is} + \beta_2^{(z,2)} \delta_{pi} \delta_{ls} + \beta_3^{(z,2)} \delta_{ps} \delta_{li}$
$\rho_{ip}^{(z,1)}$	$\rho^{(z,1)} \delta_{ip}$
$\rho_{ips}^{(z,2)}$	$\rho^{(z,2)} \epsilon_{ips}$
$A_{ipt}^{(z,1)}$	$a^{(z,1)} \epsilon_{ipt} = 0$
$A_{ipts}^{(z,2)}$	$a_1^{(z,2)} \delta_{ip} \delta_{ts} + a_2^{(z,2)} \delta_{it} \delta_{ps} + a_3^{(z,2)} \delta_{is} \delta_{pt}$
Tenseurs définis par Vrbancich et Barron	
Définition	Valeur moyenne
$\alpha_{pi}^{(b)}$	$\alpha^{(b)} \delta_{pi}$
$G_{pi}^{(b)}$	$g^{(b)} \delta_{pi}$
$A_{pil}^{(b)}$	$a^{(b)} \epsilon_{pil} = 0$
$\alpha_{pis}^{(m,b)}$	$\alpha^{(m,b)} \epsilon_{pis}$
$G_{pis}^{(m,b)}$	$g^{(m,b)} \epsilon_{pis}$
$A_{lpis}^{(m,b)}$	$a_1^{(m,b)} \delta_{lp} \delta_{is} + a_2^{(m,b)} \delta_{li} \delta_{ps} + a_3^{(m,b)} \delta_{ls} \delta_{pi}$

Tableau 1 - Moyennes isotropes des tenseurs des équations (D.1) et (D.3). Ces résultats sont obtenus en supposant que \vec{H}^s est colinéaire à \vec{n} et orthogonal à \vec{E} et en utilisant le fait que le quadrupole électrique est symétrique. Ce dernier point permet de déduire $a^{(z,1)} = 0$, $a^{(b)} = 0$, $a_1^{(z,2)} = a_2^{(z,2)}$, $a_1^{(m,b)} = a_2^{(m,b)}$.

avec les équations D.2 qui deviennent

$$\begin{cases} \beta^{(z,1)} = -\rho^{(z,1)} \\ \beta_2^{(z,2)} = -\frac{1}{3}a_2^{(z,2)} + \rho^{(z,2)} \end{cases} \quad (\text{D.6})$$

et le système (D.3), en négligeant les parties responsables des absorptions³⁹

$$(\text{W. B. V.}) \begin{cases} \mu_p = \varepsilon_0 \alpha^{(b)} E_p - \mathbf{i} \frac{\varepsilon_0}{c} g^{(b)} \epsilon_{pli} n_l E_i - \mathbf{i} \varepsilon_0 \alpha'^{(m,b)} \epsilon_{pis} H_s^s E_i + \\ \frac{\varepsilon_0}{c} \left(g^{(m,b)} + \frac{\omega a_1'^{(m,b)}}{3} \right) H_i^s n_i E_p \\ m_p = \mathbf{i} \varepsilon_0 g'^{(b)} E_p + \varepsilon_0 g^{(m,b)} \epsilon_{ips} H_s^s E_i \\ [\Theta]_{pi} = \mathbf{i} \varepsilon_0 a_1'^{(m,b)} (E_p H_i^s + E_i H_p^s) \end{cases} \quad (\text{D.7})$$

Si le champ magnétique statique H^s est nul, ces deux systèmes sont identiques au système d'équations constitutives de Drüde-Born-Fedorov (I.7). Il s'y ajoute des termes proportionnels à $\vec{\mathbf{H}}^s$ et indépendants de $\vec{\mathbf{n}}$, donc du sens de propagation de l'onde. Ils décrivent l'effet Faraday. S'ajoutent également des termes proportionnels à $\vec{\mathbf{n}} \cdot \vec{\mathbf{H}}^s$. Ils décrivent l'indice magnétochiral. Barron et Zel'dovich ont proposé un modèle quantique pour déterminer les coefficients des systèmes (D.5) et (D.7) dont le principe a été détaillé dans le texte.

³⁹Ce résultat est obtenu en utilisant les relations $B_i = \epsilon_{ips} n_p E_s / c$ et $\dot{B}_i = -\frac{\mathbf{i}\omega}{c} \epsilon_{ips} n_p E_s$ valables pour des ondes planes monochromatiques.

Annexe E

Propriétés magnéto-optiques des diastéréoisomères

Sommaire

A.	Théorie	254
B.	Mesure de l'excès de rotation Faraday du méso et des énantiomères de l'acide tar- trique par une expérience différentielle . .	255
C.	Comparaison des valeurs expérimentales aux résultats du modèle d'interaction di- polaire	260
D.	Conclusion	260

PEU après avoir réussi à séparer les énantiomères L et D de l'acide tartrique racémique, Pasteur a tenté la réaction inverse, c'est-à-dire obtenir l'acide racémique à partir d'un seul de ses énantiomères. En chauffant fortement les réactifs, non seulement il réussit cette opération inverse, mais en plus, il découvrit une nouvelle forme de l'acide tartrique : l'*acide détordu*, appelé aujourd'hui *méso* [219]. L'existence de cette troisième forme de l'acide tartrique ne put être expliquée qu'à partir de la découverte de la structure tétraédrique du carbone par Le Bel et Van't Hoff [9, 8]. L'acide tartrique possède deux carbones asymétriques ayant les mêmes substituants. Ceci autorise trois stéréoisomères représentés sur la figure 60 : le gauche qui a ses deux carbones asymétriques "S", le droit qui

a ses deux carbones asymétriques “R” et le méso qui a un carbone asymétrique “R” et l’autre “S”. Comme l’acide tartrique racémique, qui est un

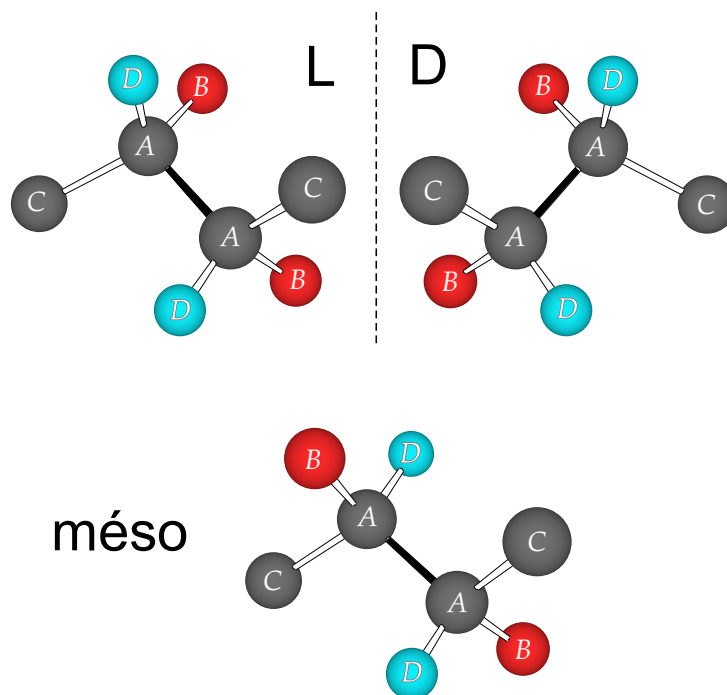


Figure 60 - Énantiomères gauche (R,R) et droit (S,S) de l’acide tartrique et forme méso (R,S). (R,R) et (S,S) sont images l’une de l’autre dans un miroir (couples d’énantiomères), (R,R) et (R,S) ou (S,S) et (R,S) ne le sont pas (couples de diastéréoisomères). Légende des groupes : A=carbone, B=COOH, C=OH, D=hydrogène.

mélange en proportions égales d’acide tartrique gauche et droit, le méso ne présente aucune activité optique. Par contre, à la différence de l’acide racémique, il ne peut pas être séparé en acide tartrique gauche et droit. Par ailleurs, les acides méso- et D- tartique n’ont jamais été trouvés dans la nature. Au contraire le L-acide tartrique est produit dans les plantes, en particulier les raisins. La détermination de l’énantiomère de l’acide tartrique éventuellement présent dans les aliments constitue donc un contrôle

de l'addition de produits d'origine non naturelle à l'aliment [220]. Depuis la découverte de l'acide tartrique méso, de nombreux autres composés méso ont été découverts. De façon générale, leurs propriétés physiques sont différentes de celles de leurs diastéréoisomères, en particulier leurs densités, leurs solubilités, leurs PKa... [221]. Ils ont trouvé des applications en chimie ou en biologie. Pour mentionner quelques exemples, ils ont été étudiés en formant des films de Langmuir blodgett [222], utilisés pour des synthèses énantio-pures [223], ils peuvent servir de ligands pour transférer une asymétrie en catalyse énantiosélective [224] ou encore, ils jouent un rôle différent de celui de leurs énantiomères lors de la «compaction de l'ADN» [225].

Les deux énantiomères gauches (S,S) et droits (R,R) ont des activités optiques égales en amplitude mais *de signes opposés, c'est-à-dire qu'elles sont **non dégénérées***. Par contre, la rotation Faraday, qui est une autre biréfringence circulaire qui s'observe, quant à elle, dans tous les composés lorsqu'ils sont soumis à un champ magnétique longitudinal, a la même valeur *en amplitude et en signe* pour les deux énantiomères, c'est-à-dire qu'elle est **dégénérée** [52]. Ceci est dû au fait que, par une symétrie miroir, l'énantiomère change mais par contre l'effet Faraday ne change pas [226].

Inversement, l'activité optique du méso (R,S) est nulle : elle subit une dégénérescence due à la symétrie centrale de la molécule [221]. Cependant, comme la forme méso n'est pas reliée par une simple symétrie miroir aux deux autres formes, on peut se demander si sa rotation Faraday serait différente de celle des énantiomères (R,R) et (S,S). Le but de cette annexe est de tenter de montrer expérimentalement qu'effectivement le magnétisme permet de distinguer les formes méso des autres stéréoisomères.

Avant de commencer, précisons que l'effet étudié ici, même s'il utilise les mêmes objets que la magnétochiralité, est complètement différent de cette dernière : *alors que la magnétochiralité est un effet scalaire et non local, l'effet étudié ici est une biréfringence circulaire locale*. Autrement dit, alors que l'activité optique est une conséquence de la variation spatiale du champ sur la molécule, l'effet étudié ici ne lui est pas du tout lié.

A. Théorie

Rappelons que l'activité optique et la rotation Faraday obtenues par le modèle d'interaction dipolaire et son extension s'écrivent

$$[\phi_F] = \frac{18 \cdot 10^6}{\lambda_0} \cdot \frac{n^2 + 2}{3n} \cdot \frac{\mathcal{N}_0}{M} \gamma_{mol} \quad (^\circ / dm / (g/cm^3) / T) \quad (E.1)$$

$$[\phi_{ao}] = -\frac{72 \cdot 10^6 \pi}{\lambda_0^2} \cdot \frac{n^2 + 2}{3} \cdot \frac{\mathcal{N}_0}{M} \beta_{mol} \quad (^\circ / dm / (g/cm^3)) \quad (E.2)$$

avec (I.75, I.104, I.105)

$$\beta_{mol} = \frac{1}{12} \sum_{i,j=1}^n [\mathbf{B}_{ij}^{(0)}]_{\beta\alpha} (\vec{\mathbf{r}}_{ij})_\gamma [\epsilon]_{\alpha\beta\gamma} \quad (E.3)$$

$$\gamma_{mol} = \sum_{i,j,k} \frac{1}{6} \frac{g_k}{\alpha_k^2} \left([\mathbf{B}_{ik}^{(0)}]_{\alpha\beta} [\mathbf{B}_{kj}^{(0)}]_{\alpha\beta} - [\mathbf{B}_{ik}^{(0)}]_{\alpha\alpha} [\mathbf{B}_{kj}^{(0)}]_{\beta\beta} \right). \quad (E.4)$$

où λ_0 est la longueur d'onde, n l'indice scalaire isotrope du milieu, \mathcal{N}_0 le nombre d'Avogadro, M la masse molaire du milieu moléculaire et $[\mathbf{B}_{ik}^{(0)}]$ des blocs du tenseur relais défini dans la partie I. Comme d'après (I.33), les $[\mathbf{T}_{ij}]$ ne changent pas lors d'une symétrie centrale, mais par contre les $\vec{\mathbf{r}}_{ij}$ changent de signe, l'expression de l'activité optique, proportionnelle à β_{mol} , change bien de signe quand une molécule subit une symétrie centrale, c'est-à-dire quand un énantiomère est remplacé par l'autre. On en déduit que le modèle prévoit bien que la molécule méso, qui est sa propre image miroir, a une activité optique nulle. γ_m ne dépendant que des $[\mathbf{T}_{ij}]$ et pas de $\vec{\mathbf{r}}_{ij}$, conformément à ce qui est attendu, la rotation Faraday qui lui est proportionnelle ne change pas quand on passe d'un énantiomère à l'autre. Par contre, les $[\mathbf{T}_{ij}]$ n'ont pas les mêmes valeurs pour les énantiomères et les méso, les distances entre groupes étant différentes. L'effet Faraday du L et du D acide tartrique n'a donc aucune raison d'être égal à celui du méso.

Dans cette étude, l'eau a été choisie comme molécule de référence pour comparer les rotations Faraday du méso et des énantiomères. Des applications numériques préliminaires ont montré que l'excès de rotation Faraday des molécules d'acide tartrique par rapport à l'eau devraient être de

quelques pourcent, mais deux fois plus important pour le méso que pour les énantiomères. Pour tenter la mesure de cette différence d'excès de rotation Faraday, une expérience de polarimétrie différentielle a été utilisée.

B. Mesure de l'excès de rotation Faraday du méso et des énantiomères de l'acide tartrique par une expérience différentielle

Le principe de l'expérience de polarimétrie différentielle est schématisé sur la figure 61. Le dispositif comporte deux cellules soumises à des champs magnétiques longitudinaux opposés contenant, l'une l'échantillon étudié, l'autre un produit de référence. Ceci permet d'isoler expérimentalement l'excès de rotation Faraday recherché [227]. Les deux cellules sont en silice fondue de qualité laser et appairées. Les biréfringences linéaires qu'elles induisent sont très faibles, inférieures à 15 mrad. Elles sont placées devant deux aimants permanents en NdFeB, également appairés, placés tête-bêche, qui tournent perpendiculairement au faisceau. Le champ magnétique longitudinal est ainsi modulé à la fréquence 1 Hz avec une amplitude de 0.13 T (c'est le même dispositif que pour la mesure de magnétochiralité (*cf.* chapitre II.2)). Le polarimètre utilisé est celui décrit dans la partie III, le système d'acquisition étant modifié pour pouvoir numériser et moyennner les enregistrements. Les champs magnétiques sont modulés à 1 Hz. Le signal de sortie de la détection synchrone DS₂, de constante de temps 100 ms, est moyennné numériquement 80 fois avant d'être enregistré.

Pour calibrer l'appareil, l'effet Faraday d'une cellule d'eau est mesuré en retirant la seconde cellule. On obtient alors le signal reporté sur la figure 62.a. À partir des constantes de Verdet de l'eau et de la silice [228], compte tenu que le champ maximal vaut 130 mT, que le chemin optique dans la cellule vaut 10 mm, et que l'épaisseur de chacune de ses faces vaut 1,25 mm, l'amplitude de la rotation attendue est de 0,30°. Les signaux sont donc normalisés grâce à cette valeur.

La ligne de base est obtenue en remplissant les *deux* cellules d'eau. En ajustant la position des aimants, la modulation résiduelle est compensée à mieux que 1% près (*cf.* figure 62.b). Une mesure de la rotation Faraday du

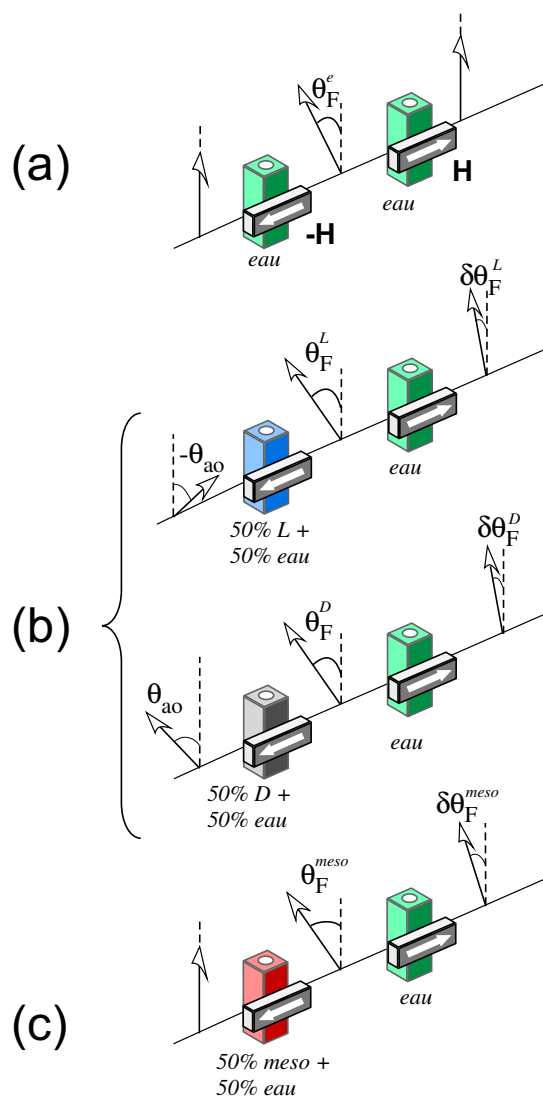


Figure 61 - Principe de la mesure d'excès de rotation Faraday des différentes formes de l'acide tartrique. Une ligne de base est d'abord mesurée (a). (b), (c), (d) l'eau restant dans une cellule, la solution testée est mise dans la seconde. Ce dispositif permet de compenser l'effet Faraday du solvant.

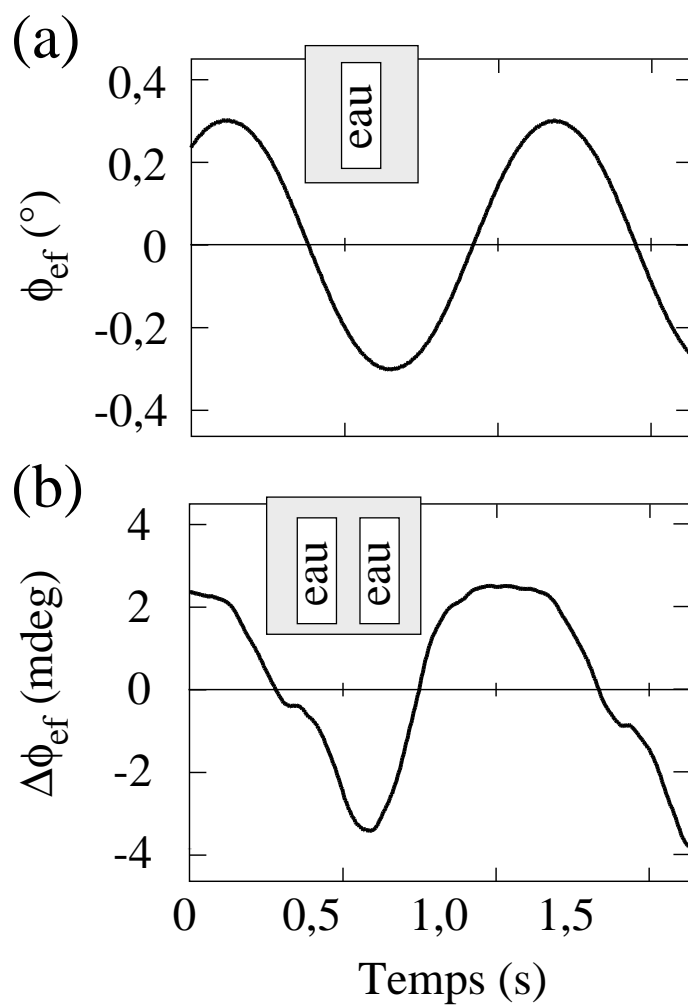


Figure 62 - (a) Rotation Faraday d'une cellule d'eau en fonction du temps (le champ magnétique est modulé à la fréquence 1 Hz). (b) Ligne de base du polarimètre : les deux cellules contiennent le solvant, *i.e.* de l'eau.

produit étudié est ensuite effectuée en remplaçant l'eau d'une cellule par ce produit. Finalement, après chaque acquisition, nous avons vérifié que la ligne de base n'a pas changé.

Nos échantillons d'acide tartrique droit et gauche et d'acide tartrique méso ont des puretés supérieures à 99%. Ceci a été vérifié par un spectre de RMN du proton dans le DMSO sur un appareil Bruker à 300 MHz. Trois solutions ont été préparées en dissolvant $1,000 \pm 0,002$ g de chaque produit dans $1,000 \pm 0,002$ g d'eau. L'eau d'une cellule a alors été remplacée par une de ces solutions. Après avoir retranché la ligne de base numériquement, on obtient le signal reporté sur la figure 63. Il correspond à l'excès de rotation Faraday dû à l'acide tartrique par rapport à l'eau.

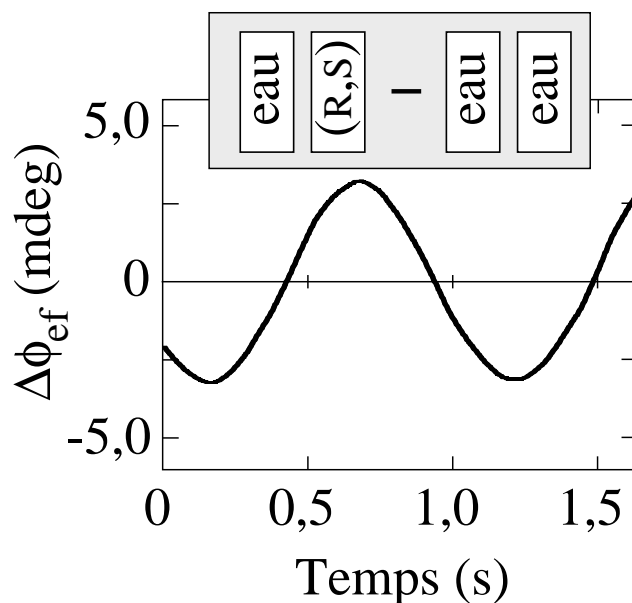


Figure 63 - Rotation Faraday de l'acide tartrique méso (R,S), en fonction du temps. Le signal est obtenu en retranchant la ligne de base.

Les signaux sont démodulés pour obtenir les courbes de la figure 64. L'effet Faraday mesuré est bien linéaire avec le champ magnétique. Il est

sensiblement le même pour les deux énantiomères. Par contre, il est différent pour la forme méso. La rotation Faraday de l'acide tartrique méso est 3‰ supérieure à celle des énantiomères de l'acide tartrique.

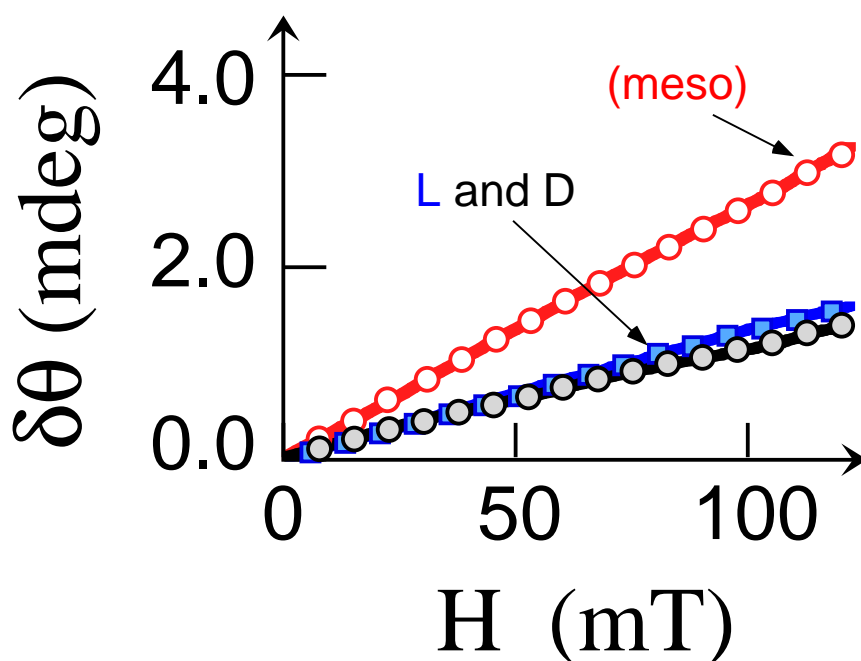


Figure 64 - Rotation Faraday des isomères de l'acide tartrique en fonction du champ magnétique.

À titre de contrôle, nous avons échangé le rôle des deux cellules, sans changer leurs positions. Les résultats sont identiques. Nous avons également permuté l'ordre des cellules sans observer de variation. Finalement, nous avons volontairement plus concentré de 4% les formes optiquement actives par rapport à la forme méso, de façon à éliminer un éventuel effet dû à des impuretés. La conclusion reste la même.

$r(\text{C-C})$	0,153 nm	$\alpha(C)$	$0,878 \cdot 10^{-3} \text{ nm}^3 \times 1,00$
$r(\text{C-COOH})$	0,152 nm $\times 1,3$	$\alpha(\text{COOH})$	$2,852 \cdot 10^{-3} \text{ nm}^3 \times 1,08$
$r(\text{C-OH})$	0,143 nm $\times 1,1$	$\alpha(\text{OH})$	$1,006 \cdot 10^{-3} \text{ nm}^3 \times 1,05$
$r(\text{C-H})$	0,112 nm $\times 0,9$	$\alpha(H)$	$0,135 \cdot 10^{-3} \text{ nm}^3 \times 0,96$

Tableau 1 - Paramètres utilisés pour ajuster le modèle aux mesures. Les chiffres droits correspondent aux valeurs trouvées dans la littérature. Le chiffre sans dimension en italique qui suit est le facteur correctif qui lui est appliqué. Dans la première colonne sont reportées les distances intergroupes, dans la seconde les polarisabilités des groupes.

C. Comparaison des valeurs expérimentales aux résultats du modèle d'interaction dipolaire

Les formules issues de l'extension du modèle d'interaction dipolaire sont ajustées pour reproduire ces résultats. Comme représenté sur la figure 60, les substituants de chaque carbone asymétrique sont regroupés en unités et placés aux sommets de tétraèdres réguliers. En ajustant les paramètres aux valeurs reportées dans le tableau 1, l'activité optique spécifique prévue vaut $7,9^\circ/\text{dm}$, la valeur expérimentale valant $8^\circ/\text{dm}$ et la rotation Faraday du méso est 1,8% plus élevée que celle des énantiomères, soit un excès par rapport l'eau de 50%. Ces valeurs sont en très bon accord avec les mesures.

D. Conclusion

Dans cette annexe, une nouvelle propriété des composés méso a été décrite. Il est curieux de remarquer qu'alors que l'activité optique des méso est dégénérée, au contraire, leur rotation Faraday est non dégénérée, c'est-à-dire différente de celle des autres stéréo-isomères. Cette propriété repose sur la symétrie centrale qui existe dans les méso mais pas dans les

énantiomères. L'excès de rotation Faraday de l'acide tartrique méso par rapport à l'eau est deux fois plus important que celui des énantiomères. Le modèle d'interaction dipolaire permet de rendre compte de cette différence.

La différence d'excès de rotation Faraday des méso comparée aux autres stéréoisomères d'une molécule pourrait peut-être constitué un test précis pour valider les modèles de l'effet Faraday utilisés, comme par exemple les modèles quantiques *ab initio* [229, 230].

Annexe F

Essais de cristallisation énantiosélective contrôlée par champ magnétique et laser

Sommaire

A.	Essais sur le sel de Valine HCl	264
B.	Essais sur un complexe de Cobalt	266

CETTE annexe présente des tentatives d'orientation énantiosélective de cristallisations par un champ magnétique et un faisceau laser. Ce travail a été effectué en étroite collaboration avec Jeanne Crassous, du *laboratoire de chimie de l'école normale supérieure de Lyon*.

Rappelons que dans le corps de cette thèse, nous avons présenté des essais d'orientation énantiosélective de la cristallisation des tartrates. Le choix de ce premier composé était motivé, entre autres, par les essais d'orientation énantiosélective d'une cristallisation par un champ magnétique *seul*, que Pasteur avait déjà tentés sur les tartrates (*cf.* paragraphe **C.**, page 145). Cependant, n'ayant pas réussi à maîtriser le processus de cristallisation, nous n'avons pas pu mettre en évidence une éventuelle influence de la magnétochiralité sur cette cristallisation. Nous avons alors

cherché d'autres composés, dont la cristallisation serait plus facilement reproductible, et susceptibles d'être sensibles à la magnétochiralité. Notre choix a été guidé par deux exigences :

1. Le racémique doit se dédoubler spontanément.
2. L'interaction magnétochirale attendue doit être la plus élevée possible.

Un grand nombre de composés se dédoublant spontanément à été répertorié par Collet, Brienne et Jacques [231, 149, 232, 233]. Par ailleurs, l'efficacité de l'interaction magnétochirale est gouvernée par le facteur de Kuhn magnétochiral (*cf.* paragraphe C.). En première approximation, il est proportionnel au facteur de Kuhn habituel, relatif au dichroïsme circulaire naturel. Nous avons donc cherché parmi les composés se dédoublant spontanément, ceux dont les facteurs de Kuhn sont les plus importants. Notre choix s'est porté sur deux composés : le sel de valine HCl et un complexe de cobalt.

A. Essais sur le sel de Valine HCl

Nous avons d'abord estimé l'amplitude du dichroïsme magnétochiral de la valine. Nous disposons des deux énantiomères avec des puretés de 99% et des excès énantiomériques de 99% ainsi que du mélange racémique obtenu par voie chimique avec la même pureté. L'absorbance et le spectre de dichroïsme circulaire de ce composé ont été enregistrés (figure 65.a). Le spectre du facteur de Kuhn magnétochiral a alors été estimé en utilisant la formule dérivée du modèle de Baranova et Zel'dovich (équation (II.36) de la partie II). Il montre un pic marqué à **240 nm** qui vaut $g_{m\chi} \simeq -53 \cdot 10^{-6}/T$. C'est 6 fois plus important que pour les tartrates (*cf.* partie II, figure 39). Nous nous sommes alors demandé quelle serait l'irradiation la plus efficace : un faisceau pulsé ou continu ? Pour répondre à cette question, une solution de valine-HCl a été irradiée ou bien par le faisceau d'un laser excimère KrF ($\lambda = 248$ nm) de puissance de 1 Watt (10 mJ par pulse, cadence de 100 Hz, polarisation linéaire) ou bien par le faisceau d'un laser continu à argon ionisé doublé ($\lambda = 244$ nm, 400 mW). La valine a été *photolysée* dans les deux cas. Ceci se traduit, d'une part

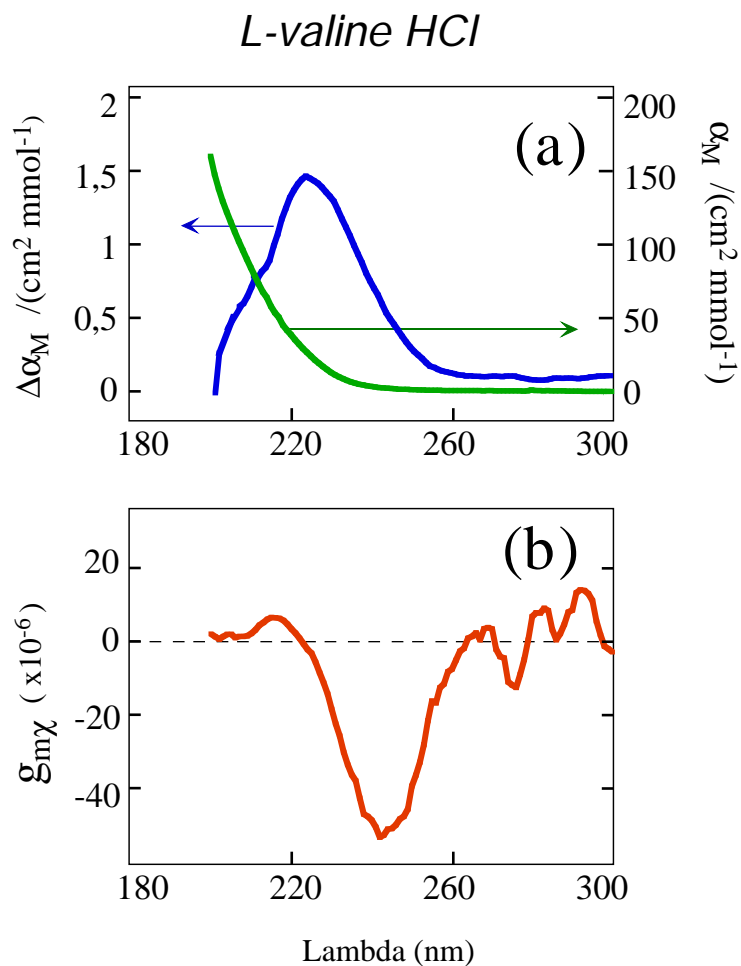


Figure 65 - (a) Spectre de dichroïsme circulaire (échelle de gauche) et spectre d'absorbance (échelle de droite) de la L-valine HCl. (b) Estimation du spectre du facteur de Kuhn magnétochiral de la L-valine HCl.

par une augmentation de l'absorbance dans l'UV vers 280 nm (*cf.* figure 66.a), et d'autre part, dans les deux cas, par une réduction de l'activité optique de l'ordre de 10% (*cf.* figure 65.b). Remarquons de plus qu'une bande apparaît dans le visible seulement quand la valine est irradiée par le faisceau pulsé. En conclusion, les deux sources que nous avons essayées sont sensiblement équivalentes pour les vitesses de photolyse (l'activité optique diminue au même rythme). Cependant, les sous produits de la photolyse sont différents (les spectres d'absorbance sont différents).

En faisant d'abord une solution saturée de DL-valine-HCl dans l'eau à 60°C environ, en la refroidissant alors progressivement jusqu'à 20°C sur une heure, puis en laissant évaporer lentement à l'air on obtient en quelques jours des cristaux de près d'un centimètre (*cf.* figure 67). Néanmoins, après vérification au polarimètre, nous avons constaté que, si aucun ensemencement n'est fait par des germes homochiraux, nous n'obtenons par la séparation attendue : les cristaux obtenus sont racémiques. Nous avons donc abandonné ce composé.

B. Essais sur un complexe de Cobalt

Dans un deuxième temps, nous avons choisi d'étudier le complexe DL-oxalatobisethylenediamine-cobalt(III) chloride 1-hydrate [234]. Il a été préparé au *laboratoire organo-métalliques et catalyse* de l'université de Rennes I par Jean-Yves Thépot. Il présente les avantages suivants :

- i. Il cristallise plus facilement que le sel de valine-HCl en l'absence d'impuretés [235]. Il donne des cristaux de l'ordre du millimètre et d'un poids d'une fraction de milligramme (*cf.* figure 68).
- ii. La séparation énantiomérique se fait sans introduire de germe chiral au départ⁴⁰.
- iii. En plus d'une bande de dichroïsme circulaire dans l'ultra-violet, il possède une bande de dichroïsme circulaire vers 500 nm (*cf.* figure 69.a). Il pourrait donc être sensible à une irradiation dans le

⁴⁰ Ainsi, lors d'une expérience de cristallisation, nous avons sorti 17 cristaux pris au hasard et les avons redissous séparément dans 2 cm³ d'eau. La mesure de leur activité optique à 589nm (quelques dizaines de millidegrés par décimètre) nous a permis d'en compter 9 gauches et 8 droits.

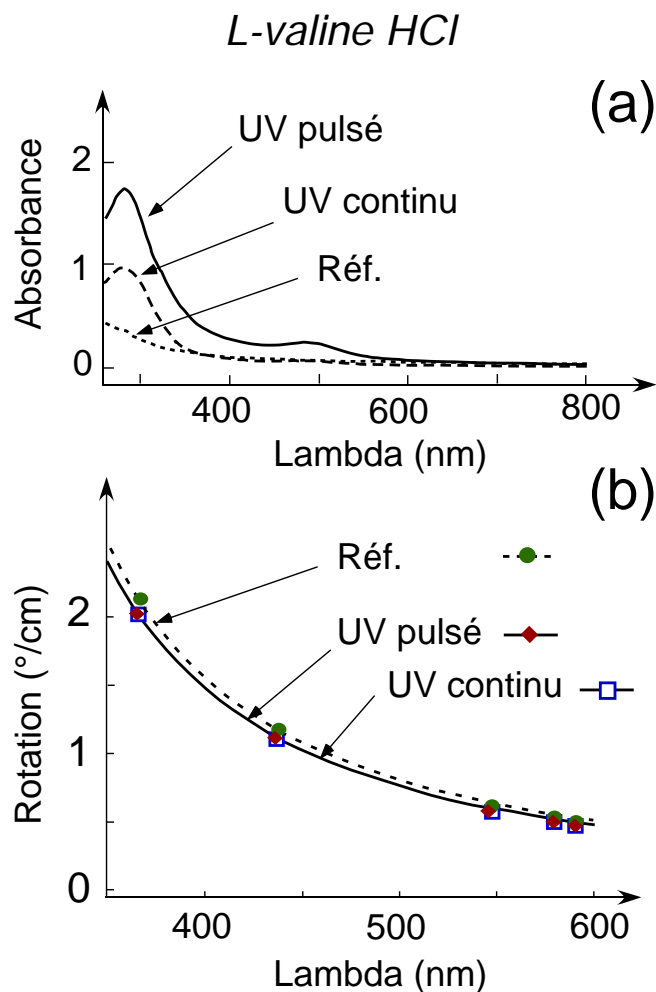


Figure 66 - Absorbances et rotations de solutions de *L-valine-HCl* avant et après irradiation UV. Une solution de *L-valine-HCl* à 2,3 mol/L est séparée en trois. Une partie est gardée intacte (ref). Une autre est éclairée par un laser KrF à 248 nm (6.7 mJ par impulsion, 60 Hz) pendant 30 minutes. La dernière est éclairée par un laser Ar^+ continu doublé oscillant à 244 nm de puissance 400 mW.

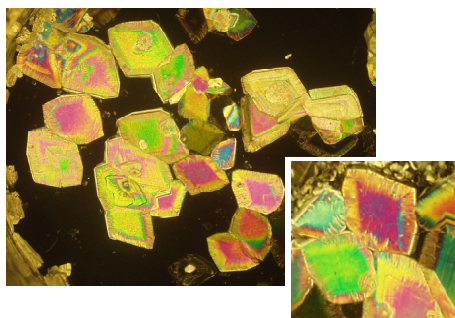


Figure 67 - Photographies en lumière polarisée de cristaux obtenus par évaporation lente de *DL*-valine. L'absence d'activité optique des solutions obtenues en les redissolvant séparément dans de l'eau montre que les couleurs de ces photos sont dues à des biréfringences linéaires.

visible.

- iv.* Une petite variation de température provoque une forte cristallisation.
- v.* Son activité optique forte ($[\alpha] = 700^\circ/dm/(g/100cm^3)$) facilite la détection d'excès énantiomérique.

Par conséquent, on espère, ou bien une photolyse du complexe en irradiant autour de 250 nm (point *iii.*); ou bien un échauffement relatif différent entre les deux énantiomères du complexe conduisant à une cristallisation sélective si on éclaire autour de 500 nm (point *iv.*). Ces possibilités ont d'abord été testées en mesurant l'évolution du spectre d'absorbance de solutions du complexe lorsqu'elles sont éclairées par les faisceaux de lasers visible ou UV (*cf.* figures 69.b et 69.c). À 514 nm, avec une puissance 1 W (laser argon), on ne modifie pas du tout le spectre de la solution (figure 69.b). Cependant on a pu noter lors de cette expérience une élévation de température de l'ordre de la dizaine de degrés. Au contraire, un éclairage à 248 nm avec une puissance de 400 mW (laser excimère pulsé à KrF, 6,5 mJ par pulse, cadence de 60 Hz) modifie fortement le spectre de la solution (figure 69.c).

Nous avons alors fait cristalliser ce composé sous champ magnétique et lumière. Que ce soit en irradiant à 514 nm ou à 248 nm, en mesurant l'acti-

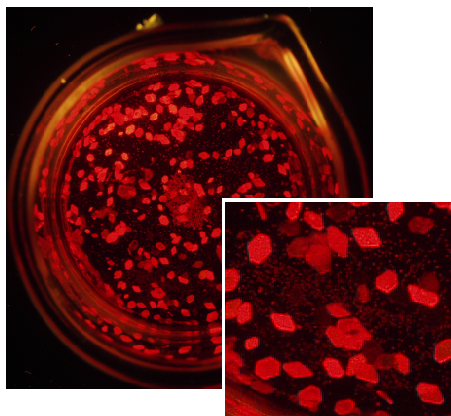


Figure 68 - Photographies en lumière polarisée de cristaux du complexe de cobalt obtenus par évaporation lente

tivité optique des solutions mères et de l'ensemble des cristaux obtenus, nous n'avons pas détecté d'excès énantiomérique pour l'instant. Cependant, de tous les composés testés, c'est celui qui nous semble le plus prometteur. Des essais sont en cours. Une amélioration pourrait notamment être apportée sur la sensibilité de la détection d'éventuels excès énantiomériques, en utilisant non plus l'activité optique, mais le dichroïsme circulaire ou une HPLC chirale par exemple.

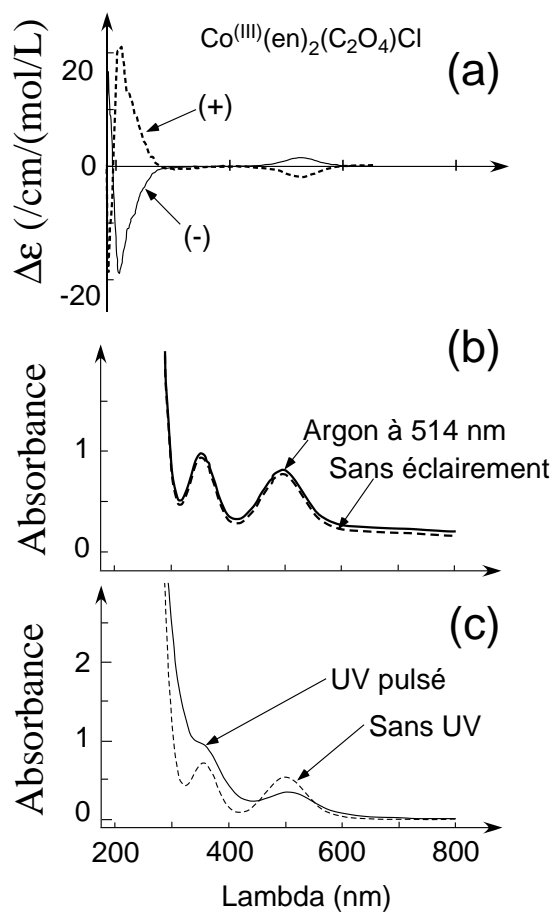


Figure 69 - (a) Spectres de dichroïsme circulaire de solutions de $\text{Co}(\text{en})_2(\text{C}_2\text{O}_4)\text{Cl}$ dont la séparation énantiomérique a été faite en triant des cristaux à la main. (b) Absorbance de solutions de ce complexe avant (courbe en trait plein) et après (courbe en pointillé) éclaircissement par un faisceau à 514 nm de 1 W. (c) Absorbance d'une solution diluée de $\text{Co}(\text{en})_2(\text{C}_2\text{O}_4)\text{Cl}$ dans l'eau avant (courbe en trait pointillé) et après (courbe en trait plein) éclaircissement par un faisceau à 248 nm de 400 mW.

Bibliographie

- [1] F. ARAGO : «*Sur une modification remarquable qu'éprouvent les rayons lumineux dans leur passage à travers certains corps diaphanes et sur quelques autres nouveaux phénomènes d'optique*». Mémoires de la classe des sciences math. et phys. de l'Institut Impérial de France, **1**, 93–134 (1811). [1](#)
- [2] J.-B. BIOT : «*Phénomènes de polarisation successive, observés dans les fluides homogènes*». Bulletin de la Société Philomatique de Paris, **1**, 190–192 (1815). [1](#)
- [3] J.-B. BIOT : «*Mémoire sur la polarisation circulaire et sur ses applications à la chimie organique*». Mémoires de l'Académie des Sciences de l'Institut de France, **13**, 39–175 (1835). Ce mémoire a été lu à l'Académie le 5 novembre 1832. [1](#), [18](#), [279](#)
- [4] J. L. GAY-LUSSAC. Schweigger's journal, **48**, 381 (1828). [1](#)
- [5] J.-B. BIOT. Annales de chimie et de physique (II), **69**, 22 (1838). [1](#)
- [6] L. PASTEUR : «*Recherches sur la dissymétrie moléculaire des produits organiques. Leçons professées à la société chimique de Paris le 20 janvier et le 3 février 1860*». Dans PASTEUR VALLERY-RADOT (rédacteur) : «*Œuvres de Pasteur*» tome 1 pages 314–344. Masson et C^{ie}, Paris (1922). [1](#), [2](#), [279](#)
- [7] L. PASTEUR : «*Recherches sur les relations qui peuvent exister entre la forme cristalline, la composition chimique et le sens de la polarisation rotatoire*». Annales de chimie et de physique, **24**, 442–459 (1848). [1](#), [154](#), [156](#)
- [8] J. H. VAN 'T HOFF : «*A suggestion looking to the extension in space of the structural formulas at present used in chemistry and a note*

- upon the relation between the optical activity and the chemical constitution of organic compounds*». Archives néerlandaises des sciences exactes et naturelles, **9**, 445–454 (1874). 2, 251
- [9] J.-A. L. BEL : «*Sur les relations qui existent entre les formules atomiques des corps organiques et le pouvoir rotatoire de leurs dissolutions*». Bulletin de la Société Chimique Française, **22** (2), 337–347 (1874). 2, 3, 251
- [10] P. AHLBERG : *Catalytic asymmetric synthesis* (2001). <http://nobelprize.org/chemistry/laureates/2001/press.html> The Nobel Prize in Chemistry 2001. Advanced Information. Voir aussi les “Nobel lectures” disponibles à la même adresse. 2
- [11] L. HORNER, H. SIEGEL et H. BÜTHE : «*Asymmetric Catalytic Hydrogenation with an Optically Active Phosphinerhodium Complex in Homogeneous Solution*». Angewandte Chemie international edition, **7** (12), 942–942 (1968). 2
- [12] T. P. DANG et H. B. KAGAN : «*The asymmetric synthesis of hydratropic acid and amino-acids by homogeneous catalytic hydrogenation*». Chemical communications, page 481 (1971). 2
- [13] J. D. MORRISON, R. E. BURNETT, A. M. AGUIAR, C. J. MORROW et C. PHILLIPS : «*Asymmetric homogeneous hydrogenation with rhodium(I) complexes of chiral phosphines*». Journal of the American Chemical Society, **93** (5), 1301–1303 (1971). 2
- [14] C. MCMANUS : «*Right hand, left hand. The origins of asymmetry in brains, bodies, atoms and cultures*». Weidenfeld and Nicholson, Londres (2002). 2
- [15] M. ROUHI : «*Chirality at work*». Chemistry and engineering news, **81** (18), 56–61 (2003). 2
- [16] M. FARADAY : «*On the magnetization of light and the illumination of magnetic lines of forces. i. Action of magnets on light. ii. Action of electric currents on light. iii. General considerations*». Philosophical magazine, **28** (1), 294 (1846). 3
- [17] P. CURIE : «*Sur la symétrie des phénomènes physiques, symétries*

- d'un champ électrique et d'un champ magnétique*». Journal de physique, **3**, 393–417 (1893). **3**
- [18] L. KELVIN : «*Baltimore lectures on molecular dynamics and the wave theory of light*» page 643 et seq. C. J. Clays and sons, Cambridge University press warehouse, Cambridge (U. K.) (1904). **3**
- [19] A. COTTON : «*Recherches sur l'absorption et la dispersion de la lumière par les milieux doués du pouvoir rotatoire*». Annales de chimie et de physique, **8**, 347–437 (1896). **3**
- [20] W. KUHN : «*The physical significance of optical rotatory power*». Transactions of the Faraday Society, **26**, 293–308 (1930). **3**, **29**
- [21] S. F. MASON : «*Origins of Biomolecular Handedness*». Nature, **311**, 19–23 (1984). **3**
- [22] W. A. BONNER : «*The quest for chirality*». Dans D. B. CLINE (éditeur) : «*Physical origin of homochirality in life*» pages 17–49. American Institute of physics press, Woodbury, New-York (U. S. A.) (1996). **3**
- [23] D. K. KONDEPUDI : «*Selection of handedness in prebiotic chemical processes*». Dans D. B. CLINE (éditeur) : «*Physical origin of homochirality in life*» pages 65–72. American Institute of physics press, Woodbury, New-York (U. S. A.) (1996). **3**
- [24] B. L. FERGINGA et R. A. VAN DELDEN : «*Absolute asymmetric synthesis : the origin, control and amplification of chirality*». Angewandte Chemie international edition, **38**, 3418–3443 (1999). **3**, **4**, **137**
- [25] J. GUÉNA *et al.* : «*New manifestation of atomic parity violation in cesium : a chiral optical gain induced by linearly polarized 6S-7S excitation*». Physical review letters, **90**, 143001–143004 (2003). **3**
- [26] C. DAUSSY *et al.* : «*Limit on the parity nonconserving energy difference between the enantiomers of a chiral molecule by laser spectroscopy*». Physical review letters, **83**, 1554–1557 (1999). **3**
- [27] J. CRASSOUS *et al.* : «*Search for resolution of chiral fluorohalogenomethanes and parity-violation effects at the molecular level*». Chem-PhysChem, **6**, 541–548 (2003). **3**

-
- [28] J. RIBO, J. CRUSATS, F. SAGUÈS, J. CLARET et R. RUBIRES : «*Chiral sign induction by vortices during the formation of mesophases in stirred solutions*». *Science*, **292** (5397), 2063–2066 (2001). 3
- [29] P.-G. DE GENNES : «*Sur l'impossibilité de certaines synthèses asymétriques*». *Comptes rendus de l'Académie des Sciences, série B*, **270**, 891–893 (1970). 4
- [30] M. P. GROENEWEGE : «*A theory of magneto-optical rotation in diamagnetic molecules of low symmetry*». *Molecular physics*, **5**, 541–563 (1962). 4, 15, 31, 50, 57
- [31] D. J. CALDWELL et H. EYRING : «*The theory of optical activity*». Wiley interscience / John Wiley & sons, New York (U. S. A.) (1971). 4, 13, 40, 164
- [32] D. L. PORTIGAL et E. BURSTEIN : «*Magneto-spatial dispersion effects on the propagation of electro-magnetic radiation in crystals*». *Journal of physical chemistry in solids*, **32**, 603–608 (1971). 4, 15, 50
- [33] N. B. BARANOVA, Y. V. BOGDANOV et B. Y. ZEL'DOVICH : «*New electro-optical and magneto-optical effects in liquids*». *Soviet physics-uspekhi*, **20** (10), 870–877 (1977). 4, 15, 50, 61
- [34] N. B. BARANOVA, Y. V. BOGDANOV et B. Y. ZEL'DOVICH : «*Electrical analog of the Faraday effect and other new optical effects in liquids*». *Optics communications*, **22** (2), 243–247 (1977). 4, 50
- [35] N. B. BARANOVA et B. Y. ZEL'DOVICH : «*Theory of a new linear magnetorefractive effect in liquids*». *Molecular physics*, **38** (4), 1085–1098 (1979). 4, 5, 50, 52, 55, 57, 58, 63, 68, 87, 89, 163, 247, 248
- [36] G. H. WAGNIÈRE et A. MEIER : «*The influence of a static magnetic field on the absorption coefficient of a chiral molecule*». *Chemical physics letters*, **93** (1), 78–81 (1982). 4, 15, 50, 248
- [37] G. H. WAGNIÈRE : «*Magnetochiral dichroism in emission. Photoselection and the polarization of transitions*». *Chemical physics letters*, **110** (5), 546–551 (1984). 4

-
- [38] G. H. WAGNIÈRE et A. MEIER : «*Difference in the absorption coefficient of enantiomers for arbitrarily polarized light in a magnetic field : a possible source of chirality in molecular evolution*». *Experientia*, **39**, 1090–1091 (1983). 4, 137, 164
- [39] G. L. J. A. RIKKEN et E. RAUPACH : «*Observation of magneto-chiral dichroism*». *Nature*, **390**, 493–494 (1997). 4, 6, 151
- [40] N. G. KALUGIN, P. KLEINDIENST et G. H. WAGNIÈRE : «*The magnetochiral birefringence in diamagnetic solutions and in uniaxial crystals*». *Chemical physics*, **248**, 105–115 (1999). 4, 6, 87, 88, 100, 137, 143
- [41] F. A. PINHEIRO et B. A. VAN TIGGELEN : «*Light transport in chiral and magnetochiral random media*». *Journal of the Optical Society of America A*, **20** (1), 99 (2003). 4
- [42] L. D. BARRON et J. VRBANCICH : «*Magneto-chiral birefringence and dichroism*». *Molecular physics*, **51** (3), 715–730 (1984). 4, 15, 50, 55, 248
- [43] S. CORIANI, M. PECUL, A. RIZZO, P. JØRGENSEN et M. JASZUSKI : «*Ab initio study of magnetochiral birefringence*». *Journal of chemical physics*, **117** (14), 6417–6428 (2002). 5, 15, 34, 55, 100
- [44] J. APPLEQUIST : «*On the polarisability theory of optical activity*». *Journal of chemical physics*, **58** (10), 4251–4259 (1973). 6, 14, 31, 34, 35, 38, 45, 47, 71, 72, 75, 76, 77, 129
- [45] V. MARKELOV, M. NOVIKOV et A. TURKIN. : «*Experimental observation of a new nonreciprocal magneto-optical effect*». *JETP letters*, **25** (9), 378–380 (1977). 6
- [46] P. KLEINDIENST et G. H. WAGNIÈRE : «*Interferometric detection of magnetochiral birefringence*». *Chemical physics letters*, **288**, 89–97 (1998). 6, 87, 89
- [47] F. BRETENAKER : «*Theoretical and experimental study of eigenmodes and eigenstates in ring lasers. Applications to gyrometry and to the detection of small effects*». *Annales de physique France*, **18**, 449–562 (1993). 7, 88

- [48] A. LE FLOCH : «*Théorie spatiale vectorielle des lasers anisotropes. Vérifications expérimentales pour un laser Zeeman et par spectroscopie de polarisation du milieu actif. Quelques applications*». Thèse de doctorat. Laboratoire de physique des lasers, Université de Rennes I (1977). 7, 90, 92, 116
- [49] R. SERBER : «*The theory of the Faraday effect in molecules*». Physical review, 41, 489–506 (1932). 13, 57
- [50] A. D. BUCKINGHAM et P. J. STEPHENS : «*Magnetic optical activity*». Annual review of physical chemistry, 17 (10), 399–432 (1966). 13, 57
- [51] L. D. BARRON : «*Molecular light scattering and optical activity. Second edition*». Cambridge University press, Cambridge (U. K.) (2004). 13, 14, 31, 33, 41, 66, 204
- [52] E. CHARNEY : «*The molecular basis of optical activity*». John Wiley & sons, New York (U. S. A.) (1979). 13, 14, 33, 47, 200, 253
- [53] A. LAKHTAKIA : «*Introduction*». Dans A. LAKHTAKIA (rédacteur) : «*Selected papers on natural optical activity*» pages xiii–xiv. SPIE optical engineering press, Bellingham (Washington, U. S. A.) (1990). 14, 46
- [54] E. U. CONDON, W. ALTAR et H. EYRING : «*One electron rotatory power*». Journal of chemical physics, 5 (10), 753–775 (1937). 14, 28
- [55] S. F. MASON : «*Molecular optical activity and the chiral discriminations*». Cambridge University press, Cambridge (U. K.) (1982). 14, 26
- [56] J. A. SCHELLMAN : «*Symmetry rules for optical activity*». Accounts of chemical research, 1, 144–151 (1968). 14, 15, 33
- [57] T. D. BOUMAN et A. MOSCOWITZ : «*Optical activity of saturated ketones*». Journal of chemical physics, 48 (7), 3115–3120 (1968). 14
- [58] H. DEVOE : «*Optical properties of molecular aggregates. II. classical theory of the refraction, absorption, and optical activity of solutions and crystals*». Journal of chemical physics, 43, 3199 (1965). 14, 34, 35, 38

-
- [59] J. APPLEQUIST et K. A. BODE : «*Improved theoretical $\pi - \pi^*$ absorption and circular dichroic spectra of helical polypeptides using new polarizabilities of atoms and NC'O chromophores*». Journal of physical chemistry, **100** (45), 17125–17834 (1996). 14, 47, 59, 129
- [60] J. APPLEQUIST et K. A. BODE : «*Solvent effects on ultraviolet absorption and circular dichroic spectra of helical polypeptides and globular proteins. Calculations based on a lattice-filled cavity model*». Journal of physical chemistry B, **103** (10), 1767–1773 (1999). 14, 47
- [61] J. APPLEQUIST et K. A. BODE : «*Fully extended poly(-amino acid) chains : translational helices with unusual theoretical $\pi - \pi^*$ absorption and circular dichroic spectra*». Journal of physical chemistry A, **104** (30), 7129–7132 (2000). 14
- [62] J. APPLEQUIST : «*Electronic normal modes and polarization waves in translational polymer helices. Application to fully extended poly[(R)-aminobutyric acid] chains*». Journal of physical chemistry A, **104** (30), 7133–7139 (2000). 14
- [63] L. JENSEN, P.-O. ASTRAND, A. OSTED, J. KONGSTED et K. V. MIKKELSEN : «*Polarizability of molecular clusters as calculated by a dipole interaction model*». Journal of chemical physics, **116** (10), 4001–4010 (2002). 14
- [64] L. JENSEN, K. O. SYLVESTER-HVID, K. V. MIKKELSEN et P. O. ESTRAND : «*A dipole interaction model for the molecular second hyperpolarizability*». Journal of physical chemistry A, **107** (13), 2270 – 2276 (2002). 14
- [65] F. HACHE, H. MESNIL et M. C. SCHANNE-KLEIN : «*Application of classical models of chirality to surface second harmonic generation*». Journal of chemical physics, **115** (14), 6707–6715 (2001). 14, 47
- [66] R. K. KONDRU, P. WIPF et D. N. BERATAN : «*Atomic contributions to the optical rotation angle as a quantitative probe of molecular chirality*». Science, **282** (5397), 2247–2250 (1998). 14, 34
- [67] P. L. POLAVARAPU : «*Molecular optical rotations and structures*». Tetrahedron :asymmetry, **8** (20), 3397–3401 (1997). 14

- [68] P. POLAVARAPU et D. K. CHAKRABORTY : «*Absolute stereochemistry of chiral molecules from ab initio theoretical and experimental molecular optical rotations*». Journal of the American Chemical Society, **120**, 6160–6164 (1998). 14, 34
- [69] J. G. KIRKWOOD : «*On the theory of optical rotatory power*». Journal of chemical physics, **5**, 479–491 (1937). 15, 32
- [70] W. KAUZMANN : «*Quantum chemistry*» pages 719–723. Academic Press, New York (U. S. A.) (1957). 15
- [71] A. FRESNEL : «*Mémoire sur les couleurs développées dans les fluides homogènes*». Mémoires de l'Académie des Sciences de l'Institut de France, **20**, 163–194 (1849). 17
- [72] J.-B. BIOT : «*Mémoire sur un nouveau genre d'oscillations que les molécules de la lumière éprouvent en traversant certains cristaux*». Mémoires de la classe des sciences math. et phys. de l'Institut Impérial de France, **1**, 1–372 (1812). 18
- [73] J.-B. BIOT : «*Sur les rotations que certaines substances impriment aux axes de polarisation des rayons lumineux*». Mémoires de l'Académie des Sciences de l'Institut de France, **2**, 41–136 (1817). 18
- [74] J.-B. BIOT : «*Mémoire sur les phénomènes rotatoires opérés dans le cristal de roche*». Mémoires de l'Académie des Sciences de l'Institut de France, **20**, 221–442 (1849). Les travaux des années 1810 sont résumés dans les premières pages de ce mémoire et de celui de 1835. 18
- [75] P. DRÜDE : «*The theory of optics*». Dover, New York (U.S.A.) (1959). 19, 26, 46
- [76] P. DRÜDE : «*Précis d'optique*» pages 181–200. Gauthier-Villars, Paris (1912). Traduction française du *Lehrbuch der Optik*. 19, 26
- [77] A. LAKHTAKIA (rédacteur) : «*Selected papers on natural optical activity*». SPIE optical engineering press, Bellingham (Washington, U. S. A.) (1990). 19, 279, 280
- [78] F. I. FEDOROV : «*On the theory of optical activity in crystals. I.*

- The law of conservation of energy and the optical activity tensors.*
Optics and spectroscopy, **6** (1), 49–53 (1959). 19, 46
- [79] J. D. JACKSON. Voir par exemple les pages 260 à 270 du livre de Jackson [99]. 21
- [80] J.-B. BIOT. Voir en particulier la page 46 du mémoire [3]. 25
- [81] A. FRESNEL : «*Second mémoire sur la double réfraction*». Annales de chimie et de physique, **28**, 279 (1825). 25
- [82] L. PASTEUR. Voir en particulier les pages 327 et 328 de la référence [6]. 25
- [83] J. H. V. VLECK : «*The theory of electric and magnetic susceptibilities*» tome 1 pages 367–373. Oxford University press, (1932). 27, 57, 164
- [84] E. U. CONDON : «*Theories of optical rotatory power*». Reviews of modern physics, **9**, 432–457 (1937). 28, 66
- [85] W. KAUFMANN : «*Quantum chemistry*». Academic Press, New York (U. S. A.) (1957). 28, 31, 32, 204, 206
- [86] M. BORN : «*Über die natürliche optische aktivität von flüssigkeiten und gasen*». Physikalische zeitschrift, **16**, 251–258 (1915). Se trouve aussi dans la somme éditée par Lakhtakia [77]. 28
- [87] C. W. OSEEN : «*Über die wechselwirkung zwischen zwei elektrischen dipolen und über die drehung der polarisationsebene in kristallen und flüssigkeiten*». Annalen der Physik, **48** (4), 1–56 (1915). Se trouve aussi dans la somme éditée par Lakhtakia [77]. 28
- [88] F. GRAY : «*The optical activity of liquids and gases*». Physical review, **7** (2), 472–488 (1916). Se trouve aussi dans la somme éditée par Lakhtakia [77]. 28
- [89] R. DE MALLEMANN : «*La propagation de la lumière et la structure des molécules*». Revue générale des sciences, **38**, 453–479 (1927). 28
- [90] S. F. BOYS : «*Optical rotatory power. (I) A theoretical calculation for a molecule containing only isotropic refractive centres*». Proceedings of the Royal Society of London, **A144**, 655–675 (1934). 28, 38

-
- [91] R. GANS : «*Zur Theorie der Rotationspolarisation*». Annalen der Physik, **79**, 547–549 (1926). 29
- [92] M. BORN : «*On the theory of optical activity*». Proceedings of the Royal Society of London A, **150**, 84–105 (1935). Se trouve aussi dans la somme éditée par Lakhtakia [77]. 29, 46
- [93] L. ROSENFELD : «*Quantenmechanische theorie der natürlichen optischen aktivität von flüssigkeiten und gasen*». Zeitschrift Für Physik, **52**, 161–174 (1928). 31
- [94] J.-P. MATHIEU : «*Activité optique naturelle*». Dans S. FLÜGGE (rédacteur) : «*Handbuch der Physik*» tome 28 pages 333–432. Springer-Verlag, Berlin (1957). 31
- [95] W. J. KAUFMANN, J. E. WALTER et H. EYRING : «*Theories of optical rotatory power*». Chemical reviews, **26**, 339–407 (1940). 32
- [96] R. W. WOODY : «*Theoretical approach to natural electronic optical activity*». Dans K. NAKANISHI, N. BEROVA et R. W. WOODY (rédacteurs) : «*Circular dichroism. Principles and applications*» pages 59–84. VCH publishers, Inc., (1994). 32, 47, 281
- [97] N. SREERAMA et R. W. WOODY : «*Computation and analysis of protein circular dichroism spectra*». Methods in enzymology, **383**, 318–351 (2004). 34
- [98] J. B. APPLEQUIST : «*Theoretical and experimental studies of optically active bridgehead-substituted adamantanes and related compounds*». Journal of the American Chemical Society, **91** (21), 5705–5711 (1969). 38
- [99] J. D. JACKSON : «*Électrodynamique classique*». Dunod, Paris (France) (2001). 39, 279, 290
- [100] J. LALANNE, A. DUCASSE et S. KIELICH : «*Interaction laser-molécule - Physique du laser et optique non linéaire moléculaire*». Polytechnica, Paris (1994). 43
- [101] R. W. BOYD : «*Nonlinear optics (second edition)*». Academic press, San Diego (U. S. A.) (2003). 43, 52
- [102] J. APPLEQUIST et K. A. BODE : «*A new optimization of atom polarizabilities in halomethanes, aldehydes, ketones, and amides by way*

- of the atom dipole interaction model*». Journal of physical chemistry, **100** (45), 17820–17824 (1996). 46, 144, 147
- [103] R. W. WOODY. Voir en particulier la page 69 de la référence [96]. 46
- [104] J. COSTANTE-CRASSOUS, T. J. MARRONE, J. M. BRIGGS, J. A. MCCAMMON et A. COLLET : «*Absolute configuration of bromochlorofluoromethane from molecular dynamics simulation of its enantioselective complexation by cryptophane-C.*». Journal of the American Chemical Society, **119**, 3818–3823 (1997). 47
- [105] J. COSTANTE-CRASSOUS, L. HECHT, P. POLAVARAPU, A. COLLET et L. D. BARRON : «*Absolute configuration of bromochlorofluoromethane from experimental and ab initio theoretical vibrational Raman optical activity*». Angewandte Chemie international edition, **36** (8), 885–887 (1997). 47
- [106] J. APPLEQUIST : «*Theory of solvent effects on the visible absorption spectrum of β -Carotene by a lattice-filled cavity model*». Journal of physical chemistry, **95** (9), 3539–3545 (1991). 47
- [107] L. D. BARRON et A. D. BUCKINGHAM : «*Time reversal and molecular properties*». Accounts of chemical research, **34** (10), 781–789 (2001). 50
- [108] R. W. BOYD, J. E. SIPE et P. W. MILONNI : «*Chirality and polarization effects in nonlinear optics*». Journal of optics A : pure and applied optics, **6**, S14–S17 (2004). 52
- [109] H. MESNIL et F. HACHE : «*Experimental evidence of third-order nonlinear dichroism in a liquid of chiral molecules*». Physical review letters, **85** (20), 4257–4260 (2000). 52
- [110] H. MESNIL *et al.* : «*Wavelength dependence of nonlinear circular dichroism in a chiral ruthenium-tris(bipyridyl) solution*». Physical review A, **66**, 013802 (2002). 52
- [111] M. C. SCHANNE-KLEIN *et al.* : «*Application of microscopic models of chirality to second harmonic reflection*». Synthetic metals, **127** (1-3), 63–66 (2002). 52

-
- [112] M. A. BELKIN, S. H. HAN, X. WEI et Y. R. SHEN : «*Sum-frequency generation in chiral liquids near electronic resonance*». Physical review letters, **87** (20), 113001–4 (2001). 52
 - [113] M. A. BELKIN et Y. R. SHEN : «*Doubly resonant IR-UV sum-frequency vibrational spectroscopy on molecular chirality*». Physical review letters, **91**, 213907 (2003). 52
 - [114] G. BRUHAT : «*Cours de physique générale - Optique*». Masson et C^{ie}, (1954). 53
 - [115] C. COHEN-TANNOUDJI, B. DIU et F. LALOË : «*Mécanique quantique*». Hermann, Paris (1998). 54
 - [116] L. D. LANDAU et E. M. LIFSHITZ : «*Electrodynamics of continuous media*». Pergamon, Oxford (U. K.) (1987). 56, 247
 - [117] J. B. APPLEQUIST (2003). Communication privée. Jon Applequist nous a indiqué qu'à sa connaissance, il n'existait pas de technique permettant de traiter simultanément et de façon classique tous les couplages intervenant dans l'activité optique. 78
 - [118] N. V. KRAVTSOV et N. N. KRAVTSOV : «*Non reciprocal effects in ring lasers*». Quantum electronics, **29** (5), 378–399 (1999). 88, 90
 - [119] G. SAGNAC : «*L'éther lumineux démontré par l'effet du vent relatif d'éther dans un interféromètre en rotation*». Comptes rendus de l'Académie des Sciences, **157**, 708–110 (1913). 88
 - [120] G. SAGNAC : «*Sur la preuve de la réalité de l'éther lumineux par l'expérience de l'interférographe tournant*». Comptes rendus de l'Académie des Sciences, **157**, 1410–1413 (1913). 88
 - [121] J. R. WILKINSON : «*Ring lasers*». Progress in quantum electronics, **11**, 1–103 (1987). 88, 98, 102
 - [122] G. E. STEDMAN : «*Ring laser tests of fundamental physics and geophysics*». Reports on progress in physics, **60**, 615–688 (1997). 88, 96, 102
 - [123] M. VALLET, N. TRAN, P. TANGUY, A. LE FLOCH et F. BRETENAKER : «*Ring laser gyro with spatially resolved eigenstates*». Optics letters, **19**, 1219–1221 (1994). 88

-
- [124] F. BRETENAKER *et al.* : «*Resonant diffraction mechanism, non-reciprocity and lock-in in the ring laser gyroscope*». Physical review A, **47** (1), 543–551 (1993). 88
 - [125] F. BRETENAKER, J. P. TACHÉ et A. LE FLOCH : «*Reverse Sagnac effect*». Europhysics letters, **21** (3), 291–297 (1993). 88
 - [126] A. E. SIEGMAN : «*Lasers*». University science books, Mill Valley, Californie (U. S. A.) (1986). 90
 - [127] F. BRETENAKER : «*Étude théorique et expérimentale des modes propres et états propres dans les lasers en anneau. Applications à la gyrométrie et à la détection d'effets petits*». Thèse de doctorat. Laboratoire de physique des lasers, Université de Rennes I (1992). 90, 96, 103
 - [128] Y. L. GRAND et A. LE FLOCH : «*Measurement of small optical activities by use of helicoidal waves*». Optics letters, **17** (5), 360–362 (1992). 90
 - [129] P. LAGOUTTE, P. BALCOU, D. JACOB, F. BRETENAKER et A. LE FLOCH : «*Optical-activity measurements using bihelicoidal laser eigenstates*». Applied optics, **34** (3), 459–462 (1995). 90
 - [130] D. JACOB : «*Étude théorique et expérimentale de la robustesse des états propres d'un laser : applications à de nouveaux senseurs optiques*». Thèse de doctorat. Laboratoire de physique des lasers, Université de Rennes I (1995). 90
 - [131] J. POIRSON, M. VALLET, F. BRETENAKER, A. LE FLOCH et J.-Y. THÉPOT : «*Resonant cavity gas-phase polarimeter*». Analytical chemistry, **70**, 1–5 (1998). 90
 - [132] J. POIRSON : «*Étude théorique et expérimentale de systèmes passifs ou actifs, basés sur des cavités Fabry-Perot de petite et grande finesse. Applications*». Thèse de doctorat. Laboratoire de physique des lasers, Université de Rennes I (1998). 90
 - [133] M. ALOUINI : «*Étude théorique et expérimentale des lasers solides Er^{3+} et Nd^{3+} : applications des lasers bi-fréquences aux télécommunications optiques et hyperfréquences*». Thèse de doctorat. Laboratoire de physique des lasers, Université de Rennes I (2001). 96

-
- [134] Coherent S. A. : *Une introduction aux lasers*. 96, 101
- [135] G. H. WAGNIÈRE (2001). Communication privée. 100
- [136] M. H. DUNN et J. N. ROSS : «*The argon ion laser*». Progress in quantum electronics, **4**, 233–269 (1976). 100
- [137] T. J. PODGORSKI et F. ARONOWITZ : «*Langmuir flow effects in the laser gyro*». The journal of quantum electronics, **4** (1), 11–18 (1968). 100
- [138] H. R. BILGER et A. T. ZAVODNY : «*Fresnel drag in a ring laser : measurement of the dispersive term*». Physical Review A, **270**, 591–599 (1972). 100, 104
- [139] M. OGER, G. ROPARS et A. LE FLOCH : «*Frequency fluctuations of stabilized lasers with anisotropic feedback*». Applied optics, **30** (12), 1439–1446 (1991). 112, 187
- [140] Heraeus quarzglas GmbH & co. KG P. O. Box 15 54, D-63405 Hanau, Allemagne : *Quartz glass for optics. Data and properties*. <http://www.heraeus-quarzglas.com>. 121
- [141] W. H. PRESS, S. A. TEUKOLSKY, W. T. VETTERLING et B. P. FLANNERY : «*Numerical recipes in Fortran 77, second edition*». Cambridge University press, Cambridge (U.K.) (1999). 130
- [142] M. AVALOS *et al.* : «*Absolute asymmetric synthesis under physical fields : facts and fictions*». Chemical reviews, **98**, 2391–2404 (1998). 137
- [143] G. BRUHAT : «*Traité de polarimétrie*». Éditions de la revue d'optique théorique et instrumentale, Paris (1930). 145, 164, 172, 174
- [144] G. BALAVOINE, A. MORADPUR et H. B. KAGAN : «*Preparation of chiral compounds with high optical purity by irradiation with circularly polarized light, a model reaction for the prebiotic generation of optical activity*». Journal of the American Chemical Society, **96** (16), 5152–5158 (1974). 151, 152
- [145] G. L. J. A. RIKKEN et E. RAUPACH : «*Enantioselective magnetochiral chemistry*». Nature, **405** (6789), 932–935 (2000). 151, 164, 182

-
- [146] G. L. J. A. RIKKEN, E. RAUPACH et T. ROTH : «*Magnetochiral anisotropy*». *Molecular physics*, **100** (8), 1155–1160 (2002). 152, 164
- [147] T. RUCHON, M. VALLET, J.-Y. THÉPOT, A. LE FLOCH et R. W. BOYD : «*Experimental evidence of magnetochiral interaction in Pasteur's tartrates*». *Comptes rendus de l'Académie des Sciences : physique*, **5**, 273–277 (2004). 152
- [148] H. NISHINO *et al.* : «*Mechanism of pH-dependent photolysis of aliphatic amino acids and enantiomeric enrichment of racemic leucine by circularly polarized light*». *Organic letters*, **3** (6), 921–924 (1882). 152
- [149] A. COLLET, M.-J. BRIENNE et J. JACQUES : «*Optical resolution by direct crystallization of enantiomer mixtures*». *Chemical reviews*, **80** (3), 215–230 (1980). 152, 264
- [150] D. K. KONDEPUDI, K. L. BULLOCK, J. A. DIGITS et P. D. YARBOROUGH : «*Stirring rate as a critical parameter in chiral symmetry breaking crystallization*». *Journal of the American Chemical Society*, **117** (1), 401–404 (1995). 152
- [151] T. BUHSE, D. DURAND, D. KONDEPUDI, J. LAUDADIO et S. SPILKER : «*Chiral symmetry breaking in crystallization : the role of convection*». *Physical review letters*, **84**, 4405–4408 (2000). 152
- [152] D. K. KONDEPUDI et K. ASAKURA : «*Chiral autocatalysis, spontaneous symmetry breaking, and stochastic behavior*». *Accounts of chemical research*, **34** (12), 946–954 (2001). 152
- [153] K. L. KOVACS : «*Stereoselective crystallization induced by traces of dissolved optically active impurities*». *Journal of molecular evolution*, **10**, 161–166 (1977). 152
- [154] D. C. MARVIN et H. REISS : «*Cloud chamber study of the gas phase photooxidation of sulfur dioxide*». *The journal of chemical physics*, **69** (5), 1897–1918 (1978). 154
- [155] F. C. WEN, T. MCCLAUGHLIN et J. L. KATZ : «*Photoinduced nucleation of supersaturated vapors in the presence of carbon disulfide*». *Physical review A*, **26** (4), 2235–2242 (1982). 154

- [156] B. A. GARETZ, J. E. ABER, N. L. GODDARD, R. G. YOUNG et A. S. MYERSON : «*Nonphotochemical, polarization-dependent, laser-induced nucleation in supersaturated aqueous urea solutions*». Physical review letters, **77** (16), 3475–3476 (1996). 154
- [157] B. A. GARETZ, J. MATIC et A. S. MYERSON : «*Polarization switching of crystal structure in the nonphotochemical light-induced nucleation of supersaturated aqueous glycine solutions*». Physical review letters, **89**, 175501 (2002). 154
- [158] K. L. KOVACS et L. KESZTHELYI : «*Unconsidered sources of chirality in nature*». Origins of life, **11**, 93–103 (1981). 154
- [159] J. JACQUES : «*L’observation d’un chimiste nommé Pasteur*». La recherche, **282**, 102–105 (1995). 154
- [160] G. B. KAUFMANN et R. D. MYERS : «*The resolution of racemic acid*». Journal of chemical education, **52** (12), 777–781 (1975). 154
- [161] G. B. KAUFMANN et R. D. MYERS : «*Pasteur’s resolution of racemic acid : a sesquicentennial retrospect and a new translation*». The chemical educator, **3** (6), 1–18 (1998). 154
- [162] Y. TOBE : «*The reexamination of Pasteur’s experiment in Japan*». Mendeleev communications electronic version, **3**, 1–2 (2003). 154
- [163] G. B. KAUFMANN et R. D. MYERS (2003). Communication personnelle. 155
- [164] L. PASTEUR : «*Recherches sur les propriétés spécifiques des deux acides qui composent l’acide racémique*». Annales de chimie et de physique, **28**, 56–99 (1850). 155
- [165] E. JUNGFLAISH : «*Sur le dédoublement de l’acide racémique*». Journal de pharmacie et de chimie, **5** (5), 346–357 (1882). 157
- [166] G. L. J. A. RIKKEN et E. RAUPACH : «*Pure and cascaded magnetochiral anisotropy in optical absorption*». Phys. Rev. E, **58** (4), 5081–5084 (1998). 163
- [167] Y. INOUE : «*Asymmetric photochemical reactions in solution*». Chemical reviews, **92** (5), 741–770 (1992). 164

-
- [168] E. VERDET : «*Note sur les propriétés optiques des corps transparents soumis à l'action du magnétisme*». Comptes rendus hebdomadaires de l'Académie des Sciences, **43**, 529–532 (1856). 164
- [169] E. VERDET : «*Note sur les propriétés optiques des corps magnétiques*». Comptes rendus hebdomadaires de l'Académie des Sciences, **44**, 1209–1212 (1857). 164
- [170] E. VERDET : «*Recherches sur les propriétés optiques développées dans les corps transparents par l'action du magnétisme*». Annales de chimie et de physique, **52**, 129–163 (1858). 164
- [171] N. F. BORELLI : «*Faraday rotation in glasses*». The journal of chemical physics, **41** (11), 3289–3293 (1964). 164, 173
- [172] V. LETELLIER, A. SEIGNAC, A. LE FLOCH et M. MATECKI : «*Magneto-optical properties of heavily rare-earth doped non-crystalline fluorophosphates*». Journal of non-crystalline solids, **111**, 55–62 (1989). 164, 172, 193
- [173] D. J. GAUTHIER, P. NARUM et R. W. BOYD : «*Simple, compact, high-performance permanent-magnet Faraday isolator*». Optics letters, **11** (10), 623–625 (1986). 165
- [174] D. K. WILSON : «*Optical isolators cut feedback in visible and near-IR lasers*». Laser focus/electro-optics, pages 103–108 (1988). 165
- [175] D. K. WILSON : «*Optical isolators adapt to communications needs*». Laser focus world, pages 175–180 (1991). 165
- [176] J. POIRSON, J.-C. COTTEVERTE, A. LE FLOCH et F. BRETENAKER : «*Internal reflections of the gaussian beams in Faraday isolators*». Applied optics, **36** (18), 4123–4130 (1997). 165
- [177] R. E. ROSENSWEIG : «*Ferrohydrodynamics*». Cambridge University press, Cambridge (U.K.) (1985). 181, 182, 184, 189
- [178] E. CORONADO *et al.* : «*Design of chiral magnets: cyanide-bridged bimetallic assemblies based on cyclohexane-1,2-diamine*». Polyhedron, **22** (14-17), 2435–2440 (2003). 182
- [179] M. MINGUETA *et al.* : «*From purely organic to metallo-organic chiral magnetic materials*». Polyhedron, **22** (14-17), 2349–2354 (2003). 182

- [180] J. VIDAL-GANCEDO *et al.* : «*Stereochemistry and EPR investigation of a chiral molecular magnet*». Journal of physics and chemistry of solids, **65** (4), 723–726 (2004). 182
- [181] P. MOLHO : «*Ferrofluides*». Dans ÉTIENNE DU TRÉMOLET DE LACHEISSERIE (rédacteur) : «*Magnétisme (II-Matériaux et applications)*» pages 333–347. Presses universitaires de Grenoble, Grenoble (1999). 182
- [182] K. RAJ, B. MOSKOWITZ et R. CASCIARI : «*Advances in ferrofluid technology*». Journal of magnetism and magnetic materials, **149**, 174–180 (1995). 182
- [183] OUVRAGE COLLECTIF : «*Comptes rendus du 9ème congrès «International conference on magnetic fluids»*». Journal of magnetism and magnetic materials, **252**, 1–469 (2002). 182
- [184] S. ODENBACH : «*Magnetoviscous effects in ferrofluids*». Springer-Verlag, Berlin (Allemagne) (2002). 182, 183, 186
- [185] A. MEZULIS, M. MAIOROV et E. BLUMS : «*Transport properties of an ionic magnetic colloid : experimental study of increasing the ionic strength*». Journal of magnetism and magnetic materials, **252**, 221–223 (2002). 183
- [186] D. BICA, L. VÉKÁS et M. RAŞA : «*Preparation and magnetic properties of concentrated magnetic fluids on alcohol and water carrier liquids*». Journal of magnetism and magnetic materials, **252**, 10–12 (2002). 183
- [187] S. NEVEU (2002). Communication personnelle. 183
- [188] E. HASMONAY *et al.* : «*Static magneto-optical birefringence of size-sorted γ -Fe₂O₃ nanoparticles*». The European physical journal B., **5** (4), 859–867 (1998). 184, 186
- [189] F. DONATINI, S. NEVEU et J. MONIN : «*Measurements of longitudinal magneto-optic effects in ferrofluids : a dynamical method*». Journal of magnetism and magnetic materials, **162**, 69–74 (1996). 184

-
- [190] C. KITTEL : «*Physique de l'état solide, 7^{ème} édition*». Dunod, Paris (1998). 186
 - [191] J. H. WILLIAMS et J. TORBET : «*Measurement of the Cotton-Mouton effect of water and of several aqueous solutions*». Journal of physical chemistry, **96**, 10477–10483 (1992). 186
 - [192] R. C. JONES : «*A new calculus for the treatment of optical systems I. Description and discussion of the calculus*». Journal of the Optical Society of America, **31**, 488–493 (1941). 188
 - [193] M. RAŞA : «*Improved formulas for magneto-optical effects in ferrofluids*». Journal of magnetism and magnetic materials, **201** (1-3), 170–173 (2001). 190
 - [194] F. ROYER *et al.* : «*Experimental investigation on nanoparticles Faraday rotation : particles size dependence*». European physical journal. Applied physics, **22**, 83–87 (2001). 190
 - [195] C. P. PANG, C. T. HSIEH et J. T. LUE : «*A study of magneto-optical effect in dilute Fe_3O_4 ferrofluid by attenuated total reflection, ferromagnetic resonance and Faraday rotation*». Journal of physics D : Applied physics, **36**, 1764–1768 (2003). 190
 - [196] D. JAMON *et al.* : «*Concentration dependance of magnetization and magneto-optical effects in a ferrofluid with double-layer stabilized particles*». Journal of magnetism and magnetic materials, **201** (1-3), 174–177 (1999). 191
 - [197] V. BEREJNOV, Y. RAIKHER, V. CABUIL, J.-C. BACRI et R. PERZYNSKI : «*Synthesis of stable lyotropic ferronematics with high magnetic content*». Journal of colloïd and interface science, **199** (2), 215–217 (1999). 193
 - [198] J. L. GOULD, J. L. KIRSCHVINK et K. S. DEFFEYES : «*Bees have magnetic remanence*». Science, **201**, 1026–1028 (1978). 194
 - [199] C. WALCOTT, J. L. GOULD et J. L. KIRSCHVINK : «*Pigeons have magnets*». Science, **205**, 1027–1028 (1979). 194
 - [200] M. M. WALKER, J. L. KIRSCHVINK, S.-B. R. CHANG et A. E. DIZON : «*A candidate magnetic sense organ in the yellowfin tuna, Thunnus albacares*». Science, **2224**, 751–753 (1984). 194

-
- [201] R. B. FRANKEL, R. P. BLAKEMORE et R. S. WOLFE : «*Magnetite in freshwater magnetotactic bacteria*». Science, **203**, 1355–1356 (1979). 194
- [202] R. P. BLAKEMORE : «*Magnetotactic bacteria*». Science, **190**, 377–379 (1975). 194
- [203] R. T. MERRILL, M. W. McELHINNY et P. L. MCFADDEN : «*The magnetic field of the earth : paleomagnetism, the core, and the deep mantle*» tome 63. International geophysics, Academic press, San Diego, California (1996). 194
- [204] P. ROCHETTE et P. THOMAS : «*Les lunes joviennes ont-elles un cœur ?*». La recherche, **308**, 36–39 (1998). 194
- [205] D. J. STEVENSON : «*Frontiers : planetary magnetic fields*». Earth and planetary science letters, **208** (1-2), 1–11 (2003). 194
- [206] K. L. THOMAS-KEPRTA *et al.* : «*Elongated prismatic magnetite crystals in ALH84001 carbonate globules : potential Martian magnetofossils*». Geochimica et cosmochimica acta, **64** (23), 4049–4081 (2000). 194
- [207] R. B. FRANKEL et P. R. BUSEK : «*Magnetite biomineralization and ancient life on Mars*». Current opinion in chemical biology, **4**, 171–176 (2000). 194
- [208] E. K. GIBSON, JR. *et al.* : «*Life on Mars : evaluation of the evidence within Martian meteorites ALH84001, Nakhla, and Shergotty*». Precambrian research, **106** (1-2), 15–34 (2001). 194
- [209] J. L. KIRSCHVINK : «*Quand tous les océans étaient gelés*». La recherche, **355**, 26–30 (2002). 194
- [210] J. L. KIRSCHVINK et B. P. WEISS : «*Mars, panspermia, and the origin of life : where did all begin ?*». Palaeontologia electronica, **4** (2), 12–15 (2002). 194
- [211] L. RAYLEIGH : «*On the scattering of light by small particles*». Philosophical magazine, **41**, 447–451 (1871). 204, 205
- [212] J. D. JACKSON. Voir par exemple les pages 430 à 436 du livre de Jackson [99]. 205, 213

-
- [213] T. FREEGARDE : *Light and matter* (2004). <http://www.phys.soton.ac.uk/quantum/phys3003.htm> Department of Physics and Astronomy, University of Southampton. 218
- [214] E. HECHT : «*Optics, 3rd ed.*». Addison-Wesley, Reading, Massachussets (U. S. A.) (1998). 218
- [215] J. B. APPLEQUIST : *Tensors in a nutshell* (1998). <http://www.public.iastate.edu/~jba/tensors.pdf> Disponible sur les pages de l'Iowa State University. 218
- [216] H. JEFFREYS : «*Cartesian tensors*». Cambridge University press, London (U.K.) (1961). 221
- [217] H. JEFFREYS : «*On isotropic tensors*». Proceedings of the Cambridge philosophical magazine, **73**, 173–176 (1973). 221, 223
- [218] W. P. HEALY : «*On the isotropic averaging of fifth-order cartesian tensors*». Journal of physics A : math. gen., **8** (9), L87–L89 (1975). 226
- [219] L. PASTEUR : «*Transformation des acides tartriques en acide racémique. Découverte de l'acide tartrique inactif. Nouvelle méthode de séparation de l'acide racémique en acides tartriques droit et gauche*». Comptes rendus de l'Académie des Sciences, **37**, 162–166 (1853). 251
- [220] C. BARBAS et L. SAAVEDRA : «*Chiral analysis of aliphatic short chain organic acids by capillary electrophoresis*». Journal of separation science, **25** (15-17), 1190–1196 (2001). 253
- [221] E. L. ELIEL et S. H. WILEN : «*Stéréochimie des composés organiques*». Technique et documentation / Lavoisier, Paris (1996). 253
- [222] N. FUSAE et M. HIROYUKI : «*Langmuir-Blodgett films of diastereomeric tartaric acid derivatives*». Bulletin of the Research Institute for Polymers and Textiles, **46** (9), 409–411 (1990). 253
- [223] M. MIKOLAJCZYK, M. MIKINA, M. W. WIECZOREK et J. BLASZCZYK : «*The first synthesis of enantiopure (-)- abd (+)-isoterrein from optically inactive meso-tartaric acid*». Angewandte Chemie international edition, **35** (13/14), 1560–1562 (1996). 253

- [224] P. J. WALSH, A. E. LURAIN et J. BALSELLS : «*Use of achiral and meso ligands to convey asymmetry in enantioselective catalysis*». Chemical reviews, **103** (8), 3297–3344 (2003). 253
- [225] A. A. ZINCHENKO, V. G. SERGEYEV, V. A. KABANOV, S. MURATA et K. YOSHIKAWA : «*Stereoisomeric Discrimination in DNA Compaction*». Angewandte Chemie international edition, **43** (18), 2378 – 2381 (2004). 253
- [226] A. BUCKINGHAM : «*Chirality in NMR spectroscopy*». Chemical physics letters, **398** (1-3), 1–5 (2004). 253
- [227] V. E. SHASHOUA : «*Magneto-optical rotation spectra of porphyrins and phthalocyanines*». Journal of the American Chemical Society, **87** (18), 4044–4048 (1965). 255
- [228] A. JAIN *et al.* : «*A simple experiment for determining Verdet constants using alternating current magnetic fields*». American journal of physics, **67** (8), 714–717 (1999). 255
- [229] SUSAN B. PIEHPO et P. N. SCHATZ : «*Group theory in spectroscopy. With applications to magnetic circular dichroism*». John Wiley & sons, New-York (U.S.A.) (1983). 261
- [230] J. L. HUGHES, R. J. PACE et E. KRAUSZ : «*The exciton contribution to the Faraday B term MCD of molecular dimers*». Chemical physics letters, **385** (1-2), 116–121 (2004). 261
- [231] A. COLLET, M.-J. BRIENNE et J. JACQUES : «*Dédoubléments spontanés et conglomerats d'énantiomères*». Bulletin de la Société Chimique de France, (1), 127–142 (1972). 264
- [232] A. COLLET, J. JACQUES et S. H. WILEN : «*Enantiomers, racemates and resolutions*». John Wiley & sons, New-York (U.S.A) (1981). 264
- [233] A. COLLET : «*Separation and purification of enantiomers by crystallisation methods*». Enantiomer, **4**, 157–172 (1999). 264
- [234] F. P. DWYER, I. K. REID et F. L. GARVAN : «*Oxalato- and Malonato-ethylenediaminecobalt(III) Complexes*». Journal of the American Chemical Society, **83** (6), 1285–1287 (1961). 266

- [235] D. G. BREWER et K. T. KAN : «*The spontaneous resolution of oxalatobis(ethylenediamine)cobalt(III)*». Canadian journal of chemistry, **49**, 965–967 (1971). 266

Interaction magnétochirale : étude théorique et expériences dans les lasers.

L'interaction magnétochirale, qui se manifeste notamment par une modification de l'indice de réfraction d'un milieu chiral soumis à un champ magnétique longitudinal, a été étudiée théoriquement et expérimentalement. D'une part, le modèle d'interaction dipôle-dipôle de l'activité optique a été étendu à la magnétochiralité. D'autre part, pour la mesurer, un interféromètre multi-ondes, actif et en anneau, a été construit. Pour les composés choisis, le limonène, la proline et les tartrates, les valeurs expérimentales obtenues avec cet interféromètre laser sont dans la gamme des 10^{-10} - 10^{-11} /T. Elles sont en accord avec le modèle. Des premiers essais de cristallisations orientées par l'interaction magnétochirale, notamment celle des tartrates de Pasteur, sont présentés. Enfin, en utilisant des mélanges, il est montré que le magnétisme des solutions permet de contrôler l'interaction en amplitude et en signe. L'utilisation de ferrofluides est alors envisagée pour doper la magnétochiralité.

Magnetochiral interaction: theoretical study and experiments in lasers

This thesis is devoted to the theoretical and experimental study of magnetochirality. This interaction manifests itself in particular as a shift of the refractive index of a chiral medium in the presence of a longitudinal magnetic field. On the one hand, the dipole-dipole interaction model of optical activity is extended to treat magnetochirality. On the other hand, a multiple beam interferometer, active and ring-shaped, has been built to measure it. For chosen compounds, limonene, proline and tartrates, the experimental values obtained using this laser interferometer are in the 10^{-10} - 10^{-11} /T range. They are in agreement with the model. The first attempts to orient crystallizations using the magnetochiral interaction, in particular in Pasteur's tartrates, are presented. Eventually, by studying mixtures, it is shown that the magnetism of solutions allows us to control both the amplitude and sign of the interaction. Use of ferrofluids is then suggested to enhance magnetochirality.

Mots clés :

- Magnétochiralité
- Lasers
- Chiralité
- Interféromètres lasers
- Rotation optique
- Magnéto-optique
- Cristallisation
- Fluides magnétiques

Keywords :

- Magnetochirality
- Lasers
- Chirality
- Lasers interferometers
- Optical rotation
- Magneto-optics
- Crystallisation
- Magnetic fluids